Dampfspannkraftsmessungen

an

Abkömmlingen des Benzols

und

über die Bedeutung solcher Messungen für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt von

Theodore S. Tesse

aus Lausanne.

Schweighauserische Buchdruckerei in Basel.

1896.

Dampfspannkraftsmessungen

an

Abkömmlingen des Benzols

und

über die Bedeutung solcher Messungen für die Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt von

Theodore S. Tesse

aus Lausanne.

Basel, Schweighauserische Buchdruckerei.
1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0033

DEM ANDENKEN

MEINER LIEBEN MUTTER

GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde, während der Zeit vom November 1894 bis Dezember 1895, auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Georg W. A. Kahlbaum im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Kahlbaum, für seine grosse Mühe, für seine freundliche Unterstützung und den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zugleich ist es mir eine angenehme Pflicht, allen meinen geehrten Lehrern an der Basler, Lausanner und Strassburger Hochschule, im besonderen Herrn Prof. Piccard, für das rege Interesse, das sie mir im Laufe meiner Studien entgegen gebracht haben, verbindlichst zu danken.

Einleitung.

Bei den ersten Arbeiten von Kahlbaum[1]) über die Dampfspannkräfte der fetten Säuren, der Formel Cn H_{2n} O_2, hat sich ergeben, dass die Siedekurven dieser Säuren sich im allgemeinen nähern, will sagen dass die Differenz der Siedepunkte bei niederen eine geringere als bei höheren Drucken ist. Die Fortsetzung dieser Arbeit, die Kahlbaum in Gemeinschaft mit von Wirkner[2]) ausführte und die sich auf aromatische Stoffe erstreckte, in dem das Benzol und eine Anzahl Derivate, nämlich Brombenzol, Benzaldehyd, Phenol, Anilin, Benzonitril, Benzylalkohol, Nitrobenzol, Benzoësäure, denen sich noch der fette Äthylalkohol anschloss, untersucht wurden, ergaben das überraschende Resultat, dass die bisher nur mit Sicherheit für Benzol und Äthylalkohol festgestellte Thatsache des sich Durchschneidens der Siedekurven eine keineswegs seltene Erscheinung ist, dass vielmehr ein solches Vorkommen ein häufiges genannt werden muss. Denn von den genannten zehn Stoffen bleiben nur die Kurven der Benzoësäure, des Benzaldehyds und des Brombenzols undurchschnitten, während die des Nitrobenzols vom Benzylalkohol,

---

[1]) „Studien über Dampfspannkraftsmessungen." In Gemeinschaft mit Paul Schröter und andern Mitarbeitern von Georg W. A. Kahlbaum, Basel, Schwabe, 1893.

Basel, Verhandlungen, Bd. IX. 1890—1893, pag. 573.

Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 13. 1894, pag. 14.

[2]) „Studien über Dampfspannkraftsmessungen am Benzol, an Derivaten des Benzols und am Äthylalkohol" von C. G. Wirkner von Torda, Inaugural-Dissertation, Basel, 1894.

diejenige des Benzonitrils von den Kurven des Phenols und des Anilins, die sich zugleich noch selbst durchschneiden, gekreuzt wird und, wie schon früher gesagt, Benzol und Äthylalkohol ebenfalls einander schneiden. Durch diese Beobachtung haben die Arbeiten von Kahlbaum, welche zunächst einem Studium des Siedephänomens im allgemeinen galten, noch ein weiteres Ziel erhalten[1]); denn wenn die Siedekurven sich so häufig durchschneiden, das heisst wenn der Einfluss, den eine eintretende Atomgruppe auf den Siedepunkt eines Stoffes ausübt, je nach dem Druck, erhöhend oder erniedrigend wirkt, so liegt es auf der Hand, dass den Siedepunktsregelmässigkeiten[2]), die man versucht hat aufzustellen, nur eine äusserst mässige Wichtigkeit zukommen kann; da der Druck von 760 mm, bei welchem man diese Regelmässigkeiten gesucht hat, ein absolut willkürlicher, wärmetheoretisch durch nichts begründeter ist. Es verfolgt somit die vorliegende Arbeit

---

[1]) Vergl. hierzu „Weitere Studien über Dampfspannkraftsmessungen" Kahlbaum; Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, 66ste Versammlung zu Wien, 2. Theil, pag. 75—78.

[2]) Mit dem Studium der Siedepunktsregelmässigkeiten haben sich in jüngster Zeit besonders zwei Schriften, die eine von Marckwald, die andere von Nernst und Hesse befasst, von welchen die erstere speciell der Betrachtung der Siedepunktsregelmässigkeiten gewidmet ist. Es kann also an dieser Stelle auf das dort behandelte verwiesen werden.

„Über die Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt worden sind" von W. Marckwald, Berlin, Friedländer, 1888. Die Arbeit von Marckwald ist die gekrönte Antwort einer Preisfrage der philosophischen Facultät der Universität zu Berlin vom Jahre 1888. Dass eine solche Preisfrage gestellt wurde, mag erweisen, welche Wichtigkeit man den Siedepunktsregelmässigkeiten bisher beilegte. Marckwald bringt auf den ersten Seiten seiner Arbeit auch eine reichhaltige Litteraturangabe über diesen Gegenstand. — „Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwerthung

ebenfalls ein doppeltes Ziel; einmal will sie die Spannkraftskurven einer Reihe von Stoffen festlegen, und weiter will sie eine aufgestellte Siedepunktsregelmässigkeit, die sich übrigens bei genauer Prüfung nicht voll bewahrheitet hat, auf ihre Gültigkeit bei verschiedenen Drucken prüfen.

Die Stoffe, die untersucht worden sind, sind erstens Anilin und methylirte und äthylirte Derivate desselben. Dieselben wurden gewählt, weil ihre Siedepunkte, soweit sie in der Litteratur angegeben sind, ganz auffallende Verhältnisse zeigten.[1]) Zunächst werden die Siedepunkte unter atmosphärischem Drucke, für das methylirte und das dimethylirte Produkt, gleich angegeben. Der Siedepunkt des einmal äthylirten Derivates sollte dann um rund 10° höher sein, dagegen der des methyläthylirten Derivates nur um 7° höher als die der methylirten Produkte, so dass nach diesen Angaben der Eintritt einer Methylgruppe in das äthylirte Produkt den Siedepunkt sogar

---

von W. Nernst und A. Hesse," Braunschweig, 1893. Unter den zahlreichen, in diesem Werke besprochenen Siedepunktsregelmässigkeiten sind besonders zu erwähnen die ältesten Studien von Kopp aus dem Jahre 1842, mit dem Gesetz: dass gleichen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Unterschiede in den Siedepunkten entsprechen, und dass in homologen Reihen der Siedepunkt für eine Differenz von CH_2 um 19° steige; dann die Arbeiten von H. G. F. Schröder in Mannheim, dem bekannten Gegner Kopps, der ebenfalls Regelmässigkeiten aufstellte, und der annahm, dass der Siedepunkt einer Verbindung, ausser von der Anzahl, auch noch von der Art der Gruppirung der Atome abhängig sei. Noch sind zu erwähnen, die von Gartenmeister aufgestellten Regelmässigkeiten bei den metameren Estern, die von Henry über Substitutionsprodukte, von Berthelot über Vereinigung zweier Verbindungen unter Wasseraustritt, von Flawitzky über primäre, secundäre und tertiäre Alkohole, und von dem jüngeren H. Schröder über Unveränderlichkeit des Siedepunktes beim Eintritt gewisser Atomgruppen u. s. w. u. s. w.

[1]) Die Litteraturnachweise dafür werden bei den betreffenden Stoffen selbst gebracht werden.

herabsetzte. Das Diäthylanilin sollte dann wieder um rund 10° höher, als das Monoäthylderivat sieden. Dieses auffallende Verhalten der Siedekonstante veranlasste die Wahl der Anilinderivate.

Für die Wahl der anderen Stoffe, nämlich Phenylmethylketon, Methylbenzoat und Benzoylchlorid, war massgebend eine Siedepunktsregelmässigkeit, auf welche H. Schröder[1]) aufmerksam machte, nämlich dass die einander entsprechenden Methylketone, Methylester und Chloranhydride den gleichen Siedepunkt zeigen, so dass das Eintreten der Gruppen $COCH_3$, $COO\text{-}CH_3$ und COCl in denselben Rest, in unserem Falle dem Benzolrest C_6H_5, den gleichen Einfluss auf den Siedepunkt haben sollte; damit schlossen sich dann die gewählten Stoffe auch den von von Wirkner bearbeiteten Benzolderivaten direkt an, wie die Anilinderivate an das schon bearbeitete Anilin anknüpften. Auch für diese Stoffe sollte demnach neben der Feststellung der Siedekurven überhaupt der Einfluss des Druckwechsels auf das gegenseitige Verhalten der Siedepunkte geprüft werden.

Die Ausführung der Arbeit wurde ganz in der gleichen Weise und in den gleichen Apparaten wie die älteren von Kahlbaum, Paul Schröter und von Wirkner unternommen. Wie dort wurden auch hier die verschiedenen Messapparate stets auf das sorgfältigste geprüft und kontroliert. Neu kam zur Verwendung der von Kahlbaum[2]) konstruirte Apparat zur fractionnirten Destillation bei sehr niederen Drucken, der es gestattete, die sämmtlich von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Präparate vor dem Gebrauch unter einem Drucke von $\pm$ 1 mm zu fractionniren. Der Apparat hat sich bei dem vielfachen Gebrauch, der davon gemacht wurde, durchaus bewährt.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 16, 1883, pag. 1312.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 392.

Auch in der Anordnung der Arbeit ist genau der von Kahlbaum, P. Schröter und von Wirkner eingeschlagene Weg innegehalten worden. Nur insofern ist einmal davon abgegangen worden, als dem Einwurfe Dühring's,[1]) dass mit der dynamischen Methode nicht die normalen Siedepunkte, sondern abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten bestimmt würden, dadurch entgegnet wurde, dass in den zwei verschiedenen Apparaten zwei vollständige Bestimmungsreihen für die Strecke $\pm$ 15 bis $\pm$ 40 mm ausgeführt wurden. Da die beiden Kurven, wie die betreffenden Tabellen ausweisen, sich vollständig deckten, obwohl das eine Mal am Rückflusskühler continuirlich gekocht, das andere Mal mit Unterbrechungen direkt überdestillirt wurde; so ist damit der einwandlose Beweis nicht nur für die Berechtigung der angewandten Beobachtungsmethoden, sondern auch der stets zur Anwendung gelangten graphischen Interpolationsmethoden erbracht.[2])

Da es sich gezeigt hat, dass der obere Teil der Siedekurven, besonders zwischen 50 und 100 mm und zum Teil über diese Drucke hinaus bis 760 mm, bei Verwendung von nur wenigen Punkten zur Konstruction der Kurve, leicht kleine Ungenauigkeiten enthält, so ist diesem Teil der Kurven in der vorliegenden Arbeit grössere Sorgfalt gewidmet worden, indem die Zahl der Punkte gegenüber den früheren Arbeiten von Wirkners etwa vervierfacht wurde. Der Siedepunkt bei 760 mm wurde stets durch Extrapolation der Siedekurve über die letzt bestimmten Punkte hinaus gewonnen und mit den nach der Kahlbaum'schen Tabelle [3]) berechneten verglichen.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 27, 1894, pag. 3033.

[2]) Vergl. hierzu: Kahlbaum, „Werden mit der dynamischen Methode die normalen Siedepunkte, oder abnorme Kochpunkte überhitzter Flüssigkeiten gemessen?“ Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 1675.

[3]) Ber. Deutsch. chem. Ges., Bd. 19, 1886, pag. 3098.

Wie die Zeichnungen erweisen ist diese Extrapolation erlaubt.

Ausgeführt wurden die Originalkonstruktionen in zwei verschiedenen Massen für den Teil der Siedekurven von $\pm$ 50 mm abwärts in einem Massstabe von einem Centimeter Axenentfernung für 1 ° C und 1 mm Druck; für die ganzen Siedekurven von $\pm$ 760 mm an mit einer Axenentfernung von 2 mm für 1 ° C und 1 mm Druck. Es sind das die gleichen Massstäbe, in welchen stets die graphischen Interpolationen ausgeführt wurden.

Die Schwierigkeit der Drucklegung so grosser Tafeln zwang dazu für die Veröffentlichung kleinere Verhältnisse zu wählen.

I. Teil.

Anilin.

Kahlbaum und von Wirkner haben ihrerseits zum Zwecke eines Vergleiches der auffallenden Wiederannäherung der Kurven von Phenol und Anilin den unteren Teil der Kurven einer nochmaligen Untersuchung unterzogen und zwar von 20 mm Druck abwärts.

Da für die Anilinderivate das Anilin das Hauptvergleichsobjekt darstellte, so wurde die Anilinkurve von uns in ihrem ganzen Verlauf von $\pm$ 10 mm Druck an aufwärts noch einmal bearbeitet, so dass nun zwei vollständige Spannkraftskurven zur Verfügung standen; damit war auch Gelegenheit gegeben zu entscheiden, ob der Kurve von Ramsay und Young oder der von von Wirkner gegebenen der Vorzug gebühre, denn wenn auch beide nur um sehr geringe Beträge abwichen,[1]) so war nichts desto weniger eine erneute Prüfung erwünscht.

Das vorhandene Anilin wurde im Vacuum destillirt, wobei es als vollkommen farblose Flüssigkeit aufgefangen wurde. Von der Hauptportion ergaben 40 ccm folgende Siedepunktsbestimmung. Es waren übergegangen:

5	cc.	bei	182,3 °	C.
10	„	„	182,4	„
15	„	„	182,4	„
20	„	„	182,5	„
25	„	„	182,5	„
30	„	„	182,6	„

unter dem Druck von 742,5 mm korrigirt.

[1]) Vergl. Wirkner, Dissertation, pag. 64.

Leider konnte in diesem Falle das Thermometer nicht ganz in Dampf beobachtet werden, so dass die immerhin etwas precäre Fadenkorrektur angebracht werden musste, die nach der Tabelle von Rimbach [1]) ausgeführt wurde. Unter Hinzuziehung derselben und auf 760 mm nach Kahlbaum [2]) berechnet, wurde der *Sdp.* $\frac{0\,^0}{760\text{ mm}}$ des Anilin = 183,6 ⁰ C. gefunden. Nach der Ausführung sämtlicher Bestimmungen siedete das inzwischen dunkel gewordene Präparat bei 183,7 ⁰ C. Diese Erhöhung stimmt vollständig mit der von von Wirkner beobachteten.[3]) Aus der Extrapolation durch Zeichnung ergab sich der Siedepunkt um ein weniges, nämlich 0,1 ⁰ höher als die letzte Bestimmung und wurde demnach in die Kurve der Siedepunkt bei 760 mm mit 183,8 ⁰ C. eingetragen. Der Siedepunkt selbst ist um 0,2 ⁰ tiefer als der von von Wirkner beobachtete.

Von sonstigen Beobachtungen findet sich angegeben:

A. W. Hofmann [4])	*Sdp.*	182,0 ⁰ C.
Städeler u. Arndt [5])	„	185,7 ⁰ „
J. W. Brühl [6])	„	183,4 ⁰ „
Thorpe [7])	„	183,7 ⁰ „

Da, wie oben gesagt, für den tiefsten Teil der Kurve zwei verschiedene Bestimmungsreihen von Kahlbaum und von von Wirkner vorlagen, so wurde in diesem Falle nur mit der Wasserluftpumpe und am Rückflusskühler

---

[1]) Rimbach, Zeitschr. f. Instrum. Kunde. Jahrg. X., 1890, pag. 153, resp. Tab. 8, pag. 169.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 19, 1886, pag. 3089.

[3]) v. Wirkner, Dissertation, pag. 54.

[4]) Liebig Annal., Bd. 47, 1843, pag. 50. — Hofmann giebt den Druck nicht an.

[5]) G. Städeler und A. Arndt, Zürich, Vierteljahrsschrift. Bd. 9 1864, pag. 190.

[6]) Liebig Annal. Bd. 200. 1880, pag. 187.

[7]) Thorpe, Chem. Soc. Journ., Vol. 37, 1880, pag. 221.

gearbeitet. Die folgende Tabelle bringt die Original-Beobachtungen. Die Überschriften der Reihen bedeuten in den folgenden Tabellen, wie in allen anderen, bei welchen über die Arbeiten am Rückflusskühler und mit der Wasserluftpumpe berichtet wird, folgendes:

T. = die Lufttemperatur.

B. v. = die Quecksilberhöhe in dem einen zwischen der etwa 10 Liter haltenden Vorlegeflasche und der Wasserpumpe aufgehängten Barometer.[1])

B. h. = die Quecksilberhöhe in dem zweiten hinter der Siedebirne aufgehängten Barometer.[1])

Temp. = den beobachteten Siedepunkt. — Der Thermometer-Korrektur ist bei diesen Angaben bereits Rechnung getragen.

B. K. = den äusseren Luftdruck mit dem Kramer'schen Barometer gemessen.

T. K. = die Temperatur desselben.

B. K. red. = die auf 0 ° reduzirte Quecksilberhöhe dieses Instrumentes.

$B.\frac{v+h}{2}$ red. = die auf 0 ° reduzirten mittleren Höhen der Barometer B. v. und B. h.

Druck = den im Apparate herrschenden Luftdruck.

Die sämtlichen Thermometer, die von E. Leybold's Nachfolger in Köln bezogen waren, trugen den 100 Punkt, so dass sie, was stets vor und nach jeder Beobachtungsreihe geschah, auf Konstanz des Fixpunktes geprüft werden konnten. Alle waren ausserdem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Berlin kontroliert.

Es mögen nun die beobachteten Zahlen für das Anilin folgen.

---

[1]) Vergleiche hierzu „Kahlbaum", Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Abth. I., pag. 858, Taf. 7.

Tabelle 1.

Anilin.

Wasserluftpumpe.

T.	B. v.	B. h	Temp.	B. K.	T.K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	mm.	mm.
23	724,5	724,5	78,2	739,7	18	737,6	721,6	16,0
23	722,9	723,2	80,0	739,8	18	737,7	720,1	17,6
23	721,3	721,4	81,9	739,8	18	737,7	718,5	19,2
23	720,0	720,3	83,0	739,8	19	737,6	717,2	20,4
24	726,5	726,7	73,0	738,2	20	735,8	723,6	12,2
25	726,0	726,5	74,1	738,2	20	735,8	723,0	12,8
24	725,2	725,7	74,8	737,9	20	735,5	722,4	13,1
25	726,3	726,5	71,1	736,7	21	734,2	723,2	11,0
25	724,8	725,0	73,3	736,6	21	734,1	721,8	12,3
25	713,6	713,9	86,2	736,7	21	734,2	710,6	23,6
25	716,4	716,7	83,5	736,7	21	734 2	713,4	20,8
25	717,5	717,7	82,3	736,6	21	734,1	714,5	19,6
25	719,3	719,6	80,3	736,6	21	734,1	716,3	17,8
25	720,4	720,8	79,0	736,6	21	734,1	717,5	16,6
24	721,3	721,7	77,9	736,6	21	734,1	718,5	15,6
25	712,4	712,7	87,2	736,8	21	734,3	709,4	24,9
24	711,1	711,4	88,3	736,7	20	734,3	708,3	26,0
24	708,5	708,8	90,2	736,7	20	734,3	705,7	28,6
24	707,5	707,7	91,0	736,8	21	734,3	704,7	29,6
24	706,4	706,9	91,9	737,1	21	734,6	703,8	30,8
23	705,0	705,2	93,3	737,2	20	734,8	702,3	32,5
24	704,2	704,4	93,7	737,7	20	735,3	701,4	33,9
24	703,5	703,8	94,3	737,7	20	735,3	700,7	34,6
23	702,0	702,1	95,6	737,7	20	735,3	699,2	36,1
23	698,7	698,7	97,3	737,6	20	735,2	695,9	39,3
23	696,1	696,3	98,7	737,5	20	735,1	693,4	41,7
23	553,0	553,1	137,3	740,6	19	738,3	550,8	187,5
23	546,5	546,6	138,3	740,6	19	738,3	544,3	194,0
24	536,1	536,1	139,8	740,6	19	738,3	533,9	204,4
24	524,8	524,8	141,5	740,7	18	738,6	522,6	216,0
23	518,4	518,3	142,4	739,7	18	737,6	516,2	221,4
23	491,9	491,9	145,9	739,7	17	737,7	490,0	247,7

Tabelle 1 (Fortsetzung).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T.K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	mm.	mm.
23	484,9	485,0	146,7	739,7	18	737,6	483,0	254,6
23	464,0	464,1	149,2	739,6	18	737,5	462,2	275,3
24	442,8	442,7	151,6	739,5	18	737,4	441,0	296,4
24	429,6	429,7	152,9	739,4	19	737,1	427,9	309,2
24	390,2	390,0	156,7	739,4	19	737,1	388,6	348,5
20	362,1	362,4	159,3	740,3	16	738,4	361,0	377,4
20	340,9	340,8	161,1	740,2	16	738,3	339,6	398,7
21	330,4	330,5	161,9	740,2	16	738,3	329,2	409,1
21	293,9	293,7	164,8	740,1	16	738,2	292,8	445,4
21	279,2	279,4	165,8	740,1	16	738,2	278,3	459,9
21	237,9	238,2	168,7	740,0	17	738,0	237,1	500,9
22	225,0	225,1	170,1	743,4	17	741,4	224,2	517,2
22	194,9	194,9	172,1	743,5	18	741,4	194,2	547,2
21	186,0	185,9	172,6	743,5	18	741,4	185,2	556,2
21	143,6	142,8	175,1	743,3	18	741,2	142,7	598,5
23	123,0	122,8	176,3	743,2	18	741,1	122,4	618,7
23	95,8	95,6	178,0	743,0	18	740,9	95,3	645,6
22	75,3	75,3	179,1	743,0	19	740,7	75,0	665,7
22	30,2	30,2	181,6	742,9	18	740,8	30,1	710,7
—	—	—	183,1	743,0	18	740,9	—	740,9
17	729,8	730,0	83,1	749,1	14	747,4	727,8	19,6
18	725,4	725,8	86,7	748,8	14	747,1	723,3	23,8
18	717,4	718,0	92,5	748,4	14	746,7	715,4	31,3
20	710,8	711,1	95,8	746,5	15	744,7	708,4	36,3
20	701,5	702,0	100,9	746,3	15	744,5	699,3	45,2
21	690,6	691,1	105,5	745,7	16	743,8	688,3	55,5
20	679,3	679,9	109,9	745,7	16	743,8	677,3	66,5
19	669,6	670,4	113,1	745,7	16	743,8	667,7	76,1
19	656,5	657,0	117,1	745,7	16	743,8	656,5	87,3
19	641,3	641,4	121,3	745,5	16	743,6	639,2	104,4
19	625,9	626,0	124,3	743,5	14	741,8	623,8	118,0
20	634,7	634,8	122,3	743,7	15	741,9	632,5	109,4
20	647,4	647,8	119,1	743,7	14	742,0	645,4	96,6
20	662,3	662,8	114,8	743,7	15	741,9	660,2	81,7
19	729,0	728,7	77,0	743,0	15	741,2	726,4	14,8

Tabelle 1 (Fortsetzung).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	mm.	mm.
20	715,5	715,5	89,9	742,8	16	740,9	713,0	27,9
20	699,2	699,3	100,1	742,7	16	740,8	696,8	44,0
21	688,3	688,4	105,1	742,6	16	740,7	685,8	54,9
23	682,1	682,4	107,1	741,2	16	739,3	679,5	59,8
22	668,7	669,3	111,8	741,0	16	739,1	666,4	72,7
22	658,4	659,0	115,1	740,9	17	738,9	656,2	82,7
22	642,9	643,3	119,5	740,7	17	738,7	640,6	98,1
23	613,7	614,1	126,4	740,7	18	738,6	611,5	127,1
23	588,4	588,6	131,4	740,7	18	738,6	586,2	152,4
23	604,0	604,0	128,5	740,7	18	738,6	601,6	137,0
23	568,9	569,0	134,8	740,6	18	738,5	566,6	171,9
20	704,5	704,7	97,7	744,9	18	742,8	702,2	40,6
20	703,0	703,2	98,5	744,9	18	742,8	700,7	42,1
20	700,9	701,0	99,6	745,0	18	742,9	698,5	44,4
21	699,1	699,5	100,4	745,0	18	742,9	696,8	46,1
21	697,0	697,3	101,5	745,0	19	742,8	694,6	48,2
21	695,0	695,3	102,4	744,9	19	742,6	692,6	50,0
21	692,8	692,7	103,4	744,9	19	742,6	690,2	52,4
21	689,9	690,0	104,8	744,9	19	742,6	687,4	55,2
21	686,0	686,2	106,2	744,9	19	742,6	683,6	59,0
21	682,9	683,0	107,4	744,9	19	742,6	680,4	62,2
21	679,1	679,4	108,8	744,9	19	742,6	676,7	65,9
21	675,0	675,4	110,3	744,9	19	742,6	672,7	69,9
22	695,2	695,6	102,2	743,8	18	741,7	692,7	49,0
22	686,6	686,9	105,9	743,7	18	741,6	684,1	57,5
22	677,1	677,5	109,5	743,5	18	741,4	674,7	66,7
22	669,0	669,4	112,3	743,4	19	741,1	666,7	74,4
22	661,9	662,3	114,5	743,2	19	740,9	659,6	81,3
22	653,1	653,6	116,9	743,0	19	740,7	650,8	89,9
22	644,5	644,6	119,2	743,0	19	740,7	642,1	98,6
22	620,3	620,4	124,9	742,9	19	740,6	617,9	122,7
22	592,6	592,5	130,4	742,8	19	740,5	590,3	150,2
22	542,7	542,7	138,3	742,8	19	740,5	540,6	199,9
20	643,6	643,6	119,5	742,7	17	740,7	641,4	99,3
20	617,5	617,3	125,6	742,7	17	740,7	615,3	125,4

Tabelle 1 (Fortsetzung).

T.	B. v.	B. h.	Temp.	B. K.	T. K.	B. K. red.	B. $\frac{v+h}{2}$ red.	Druck
° C.	mm.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	mm.	mm.
19	589,9	590,1	130,9	742,8	17	740,8	588,1	152,7
19	565,8	566,1	134,9	743,0	17	741,0	564,0	177,0
19	544,2	544,0	138,2	743,0	17	741,0	542,3	198,7
19	515,4	515,2	142,1	743,1	17	741,1	513,6	227,5
21	706,5	706,5	93,9	740,3	18	738,2	703,9	34,3
21	704,9	705,0	95,1	740,4	19	738,1	702,4	35,7
22	703,2	703,3	96,1	740,5	19	738,2	700,5	37,7
22	701,9	702,1	97,1	740,7	19	738,4	699,3	39,1
22	701,0	701,1	97,7	740,7	19	738,4	698,3	40,1
22	700,1	700,3	98,3	740,8	19	738,5	697,5	41,0
22	698,7	699,0	99,0	740,9	19	738,6	696,1	42,5
22	697,9	698,0	99,5	740,9	19	738,6	695,2	43,4
23	696,6	696,8	100,2	741,0	19	738,7	693,9	44,8
23	695,1	695,2	100,9	741,0	19	738,7	692,3	46,4
24	693,9	694,1	101,6	741,0	19	738,7	691,1	47,6
24	692,6	692,8	102,2	741,0	19	738,7	689,8	48,9
24	691,0	691,1	103,0	741,1	19	738,8	688,1	50,7
24	689,5	689,7	103,7	741,1	19	738,8	686,7	52,1
20	725,0	725,2	82,8	744,7	17	742,7	722,6	20,1
20	722,5	722,6	85,2	744,8	17	742,8	720,0	22,8
20	719,4	719,6	87,8	744,8	17	742,8	717,5	25,3
20	716,4	716,6	90,3	744,8	17	742,8	714,0	28,8
20	713,6	713,6	92,3	744,8	17	742,8	711,1	31,7
21	710,9	711,0	94,0	744,8	17	742,8	708,3	34,5
20	606,5	706,6	96,7	744,8	17	742,8	704,0	38,8
20	711,0	711,0	94,0	744,8	17	742,8	708,5	34,3
20	709,8	709,8	94,7	744,9	17	742,9	707,3	35,6
21	708,8	708,8	95,3	744,9	17	742,9	706,2	36,7
21	707,9	707,9	95,8	744,9	17	742,9	705,3	37,6
21	706,7	706,7	96,4	744,9	18	742,8	704,1	38,7

In der folgenden Tabelle 2 werden die in Tabelle 1 mitgeteilten Beobachtungen, nach der Höhe des Druckes geordnet, gebracht; wie dieselben zur Konstruktion der Kurve benutzt wurden.

Tabelle 2.

Anilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
11,0	71,1	34,3	94,0	52,1	103,7	152,4	131,4
12,2	73,0	34,5	94,0	52,4	103,4	152,7	130,9
12,3	73,3	34,6	94,3	54,9	105,1	171,9	134,8
12,8	74,1	34,6	94,7	55,2	104,8	177,0	134,9
13,1	74,8	35,7	95,1	55,5	105,5	187,5	137,3
14,8	77,0	36,1	95,6	57,5	105,9	194,0	138,3
15,6	77,9	36,3	95,8	59,0	106,2	198,7	138,2
16,0	78,2	36,7	95,3	59,8	107,1	199,9	138,3
16,6	79,0	37,6	95,8	62,2	107,4	204,4	139,8
17,6	80,0	37,7	96,1	65,9	108,8	216,0	141,5
17,8	80,3	38,7	96,4	66,5	109,9	221,4	142,4
19,2	81,9	38,8	96,7	66,7	109,5	227,5	142,1
19,6	82,3	39,1	97,1	69,9	110,3	247,7	145,9
19,6	83,1	39,3	97,3	72,7	111,8	254,6	146,7
20,1	82,8	40,1	97,7	74,4	112,3	275,3	149,2
20,4	83,0	40,6	97,7	76,1	113,1	296,4	151,6
20,8	83,5	41,0	98,3	81,3	114,5	309,2	152,9
22,8	85,2	41,7	98,7	81,7	114,8	348,5	156,7
23,6	86,2	42,1	98,5	82,7	115,1	377,4	159,3
23,8	86,7	42,5	99,0	87,3	117,1	398,7	161,1
24,9	87,2	43,4	99,5	89,9	116,9	409,1	161,9
25,3	87,8	44,0	100,1	96,6	119,1	445,4	164,8
26,0	88,3	44,4	99,6	98,1	119,5	459,9	165,8
27,9	89,9	44,8	100,2	98,6	119,2	500,9	168,7
28,6	90,2	45,2	100,9	99,3	119,5	517,2	170,1
28,8	90,3	46,1	100,4	104,4	121,3	547,2	172,1
29,6	91,0	46,4	100,9	109,4	122,3	556,2	172,6
30,8	91,9	47,6	101,6	118,0	124,3	598,5	175,1
31,3	92,5	48,2	101,5	122,7	124,9	618,7	176,3
31,7	92,3	48,9	102,2	125,4	125,6	645,6	178,0
32,5	93,3	49,0	102,2	127,1	126,4	665,7	179,1
33,9	93,7	50,0	102,4	137,0	128,5	710,7	181,6
34,3	93,9	50,7	103,0	150,2	130,4	740,9	183,1

Aus den oben mitgeteilten Zahlen wurden die Kurven konstruirt und die in Tabelle 3 und 4 angegebenen Werte abgelesen.

Tabelle 3.

Dampfspannkraft des Anilins nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
10	69,1	26	88,1	42	98,6	150	130,9
11	70,9	27	88,9	43	99,1	200	139,3
12	72,5	28	89,6	44	99,6	250	146,0
13	74,0	29	90,4	45	100,1	300	151,9
14	75,4	30	91,1	46	100,6	350	157,0
15	76,8	31	91,8	47	101,1	400	161,2
16	78,0	32	92,5	48	101,5	450	165,1
17	79,2	33	93,2	49	102,0	500	168,8
18	80,4	34	93,8	50	102,5	550	172,2
19	81,5	35	94,5	51	102,9	600	175,4
20	82,6	36	95,1	52	103,3	650	178,3
21	83,6	37	95,7	53	103,8	700	181,0
22	84,5	38	96,3	54	104,2	760	183,8
23	85,5	39	96,9	55	104,7		
24	86,4	40	97,5	75	112,6		
25	87,2	41	98,0	100	119,8		

Tabelle 4.

Kochpunkte des Anilins nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
70	10,5	81	18,5	92	31,2	103	51,2
71	11,0	82	19,4	93	32,7	104	53,5
72	11,6	83	20,4	94	34,2	105	55,7
73	12,3	84	21,4	95	35,8	110	67,5
74	13,0	85	22,5	96	37,4	120	100,7
75	13,7	86	23,6	97	39,2	130	145,5
76	14,4	87	24,7	98	40,8	140	205,2
77	15,2	88	25,9	99	42,8	150	283,2
78	16,0	89	27,2	100	44,8	160	384,0
79	16,8	90	28,5	101	46,8	170	516,5
80	17,6	91	29,8	102	49,0	180	681,0

Vergleichen wir die Zahlen mit den früher von Ramsay und Young [1]) und von von Wirkner [2]) gegebenen, so erhalten wir das folgende Bild:

---

[1]) Phil. Mag., 5 Th. Ser., Vol. 20, 1885, pag. 524, — und Chem. Soc. Journ., Vol. 47, 1885, pag. 648.

[2]) Wirkner, Dissertation, pag. 62.

Tabelle 5.

Druck	v. Wirkner	Tesse	Ramsay u. Young
mm.	° C.	° C.	° C.
10	69,2	69,1	—
20	82,8	82,6	81,0
25	87,1	87,2	85,7
30	90,9	91,1	—
40	96,9	97,5	—
50	101,9	102,5	102,0
100	119,4	119,8	119,9
150	130,8	130,9	131,0
200	138,8	139,3	139,4
300	151,5	151,9	151,8
400	161,1	161,2	161,2
500	168,7	168,8	168,9
600	175,0	175,4	175,5
700	180,8	181,0	181,3

Wie man sieht, stimmen die Kurven, da es sich nicht um ganz gleichartiges Material handelte (Ramsay und Young's Anilin kochte bei 184,2) recht gut miteinander überein; ja, die Übereinstimmung unserer Zahlen auch mit denjenigen von Ramsay und Young darf geradezu, besonders für den oberen Teil der Kurve, als eine vorzügliche bezeichnet werden. In dieser Übereinstimmung liegt aber wieder eine glänzende Bestätigung der Berechtigung der Kahlbaum'schen Interpolations- und Beobachtungsmethoden, denn nicht nur war die Beobachtungsweise der englischen Forscher eine durchaus andere, sondern es wurden auch die gewonnenen Resultate von diesen mathematisch interpolirt. Wenn trotzdem eine so vorzügliche Übereinstimmung erreicht wurde, so müssen zweifelsohne beide Methoden als vollauf gleich berechtigt angesehen werden.

Methyl und Dimethylanilin.

Die Beobachtungen über diese beiden Stoffe sind nicht von uns persönlich ausgeführt worden, sondern von Herrn Cäsar Wichrowski, der jedoch die Arbeit unvollendet zurückliess. Wir können also darauf verzichten, hier die Original-Beobachtungen anzugeben; es genügt wenn wir die aus den Wichrowski'schen Beobachtungen von uns abgeleiteten Resultate mitteilen. Dieselben sind die folgenden:

Tabelle 6.

Methylanilin und Dimethylanilin.

Dampfspannkraft nach mm geordnet.

Druck	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin	Druck	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin	Druck	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin
	Temp.	Temp.		Temp.	Temp.		Temp.	Temp.
mm.	° C.	° C.	mm.	° C.	° C.	mm.	° C.	° C.
0,5	40,3	33,5	20	92,6	87,5	44	109,6	105,1
1,0	46,8	41,1	21	93,6	88,5	45	110,1	105,6
1,5	51,4	45,4	22	94,5	89,5	46	110,6	106,2
2,0	54,8	48,6	23	95,4	90,5	47	111,1	106,7
2,5	57,8	51,6	24	96,3	91,4	48	111,6	107,2
3,0	60,35	54,1	25	97,2	92,3	49	112,0	107,7
3,5	62,5	56,4	26	98,0	93,1	50	112,5	108,2
4,0	64,3	58,3	27	98,8	94,0	75	122,5	118,3
4,5	66,1	60,1	28	99,6	94,8	100	129,8	125,7
5,0	67,7	61,6	29	100,3	95,6	150	140,9	137,1
6	70,5	64,5	30	101,1	96,3	200	149,3	146,0
7	73,1	67,0	31	101,7	97,1	250	156,0	153,4
8	75,3	69,2	32	102,5	97,8	300	161,9	159,5
9	77,4	71,2	33	103,2	98,4	350	167,0	164,5
10	79,2	73,1	34	103,9	99,1	400	171,3	169,2
11	80,9	74,9	35	104,6	99,7	450	175,2	173,6
12	82,6	76,7	36	105,2	100,4	500	179,0	177,4
13	84,1	78,3	37	105,8	101,0	550	182,4	180,7
14	85,5	79,8	38	106,4	101,6	600	185,5	183,9
15	86,9	81,3	39	107,0	102,2	650	188,4	187,0
16	88,1	82,7	40	107,6	102,8	700	191,2	189,9
17	89,35	84,0	41	108,1	103,4	760	193,8	193,1
18	90,5	85,2	42	108,6	104,0			
19	91,6	86,4	43	109,1	104,5			

Vergleichen wir diese Zahlen mit einander und mit denjenigen für Anilin, so zeigt sich zunächst, dass die Angabe, die Siedepunkte von Methyl und Dimethylanilin wichen gar nicht von einander ab, nicht völlig zutrifft. Der Siedepunkt des Anilins wird nicht ganz in der gleichen Weise, und um denselben Betrag, erhöht, ob ein oder zwei CH_3-Gruppen eintreten, wie das zum Beispiel A. W. Hofmann,[1]) Monnet, Reverdin und Nölting,[2]) Reinhardt und Staedel[3]) u. s. w., behaupten, die sämtlich die Siedepunkte mit 192 ° C. angeben. Vielmehr wird der Siedepunkt des Anilins durch Eintritt der ersten Methylgruppe um 10 ° gehoben, durch Eintritt der zweiten Gruppe jedoch nur um 9,3 °, indem das Methylderivat bei 193,8 ° corr., das Dimethylderivat bei 193,1 ° corr. kocht. Das gilt für 760 mm. Bei 100 mm wird der Siedepunkt des Anilins durch die erste Methylgruppe wiederum um 10 °, durch den Eintritt beider nur noch um 6 ° erhöht. Bei 10 mm bleibt der Betrag der Erhöhung wiederum 10 ° für die erste Methylgruppe, für beide sinkt derselbe auf 4 °. Würden wir also die Beobachtungen noch bei tieferen Drucken fortsetzen können, so würden wir ohne Zweifel zu einem Drucke gelangen, bei dem der Siedepunkt des Anilins durch Eintritt zweier Methylgruppen nicht erhöht, sondern sogar erniedrigt wird. Denn wie die folgende Tabelle 7, die ein interessantes Bild des Ganges der Siedepunktsdifferenzen gibt, zeigt, nähern sich die Siedekurven des Anilins und Dimethylanilins um 5,6 ° innerhalb der Druckdifferenz 760—5 mm.

---

[1]) Hofmann, Liebig, Annal. Bd. 74, pag. 150.

[2]) Monnet, Reverdin, Nölting, Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 11. 2278, 1878.

[3]) Reinhardt und Stædel. Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 16, 29. 1883.

Tabelle 7.

Vergleich des Anilins mit Methyl- und Dimethylanilin.

Druck	Anilin Sdp.	Methylanilin		Dimethylanilin	
		Sdp.	Diff.	Sdp.	Diff.
mm.	° C.	° C.		° C.	
760	183,8	193,8	10,0	193,1	9,3
700	181,0	191,2	10,2	189,9	8,9
650	178,3	188,4	10,1	187,0	8,7
600	175,4	185,5	10,1	183,9	8,5
550	172,2	182,4	10,2	180,7	8,5
500	168,8	179,0	10,2	177,4	8,6
450	165,1	175,2	10,1	173,6	8,5
400	161,2	171,3	10,1	169,2	8,0
350	157,0	167,0	10,0	164,5	7,5
300	151,9	161,9	10,0	159,5	7,6
250	146,0	156,0	10,0	153,4	7,4
200	139,3	149,3	10,0	146,0	6,7
150	130,9	140,9	10,0	137,1	6,2
100	119,8	129,8	10,0	125,7	5,9
75	112,6	122,5	9,9	118,3	5,7
50	102,5	112,5	10,0	108,2	5,7
40	97,5	107,6	10,1	102,8	5,3
30	91,1	101,1	10,0	96,3	5,2
25	87,2	97,2	10,0	92,3	5,1
20	82,6	92,6	10,0	87,5	4,9
15	76,8	86,9	10,1	81,2	4,4
10	69,1	79,2	10,1	73,1	4,0
5	57,9	67,7	9,8	61,6	3,7

Äthylanilin.

Auch das vorhandene Äthylanilin wurde im Vacuum zur vollständig farblosen Flüssigkeit destillirt. 35 ccm dieses Destillates ergaben bei der Destillation das folgende Resultat.

Es gingen unter einem Druck von 727,2 mm corr. über: Beginn bei 202,8 ° C.

5	cc. bei	202,8 °	C.
10	„ „	202,9 °	„
15	„ „	203,0 °	„
20	„ „	203,1 °	„
25	„ „	203,2 °	„

Daraus ergab sich der *Sdp.* $\frac{0\,°}{760\ \text{mm}}$ = 204,0 ° C.

Auch dieses Produkt färbte sich erheblich beim Gebrauch und es zeigte sich der Siedepunkt etwas erhöht.

Von sonstigen Beobachtern liegen die folgenden Angaben vor:

Reinhardt u. Stædel [1])	202 °—204 °
Hofmann [2])	204 °
Hofmann [3])	204 °—206 °

Das Äthylanilin wurde in beiden Apparaten bearbeitet.

Tabelle 8 bringt die beobachteten Zahlen nach Druckhöhen geordnet, wie dieselben für die Konstruction der Kurven benutzt wurden.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 16, pag. 30. 1883.
[2]) Liebig u. Kopp. Jahresber. 2, 398. 1849.
[3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 7, pag. 527. 1874.

Tabelle 8.

Äthylanilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
0,5	39,8	3,0	64,6	11,4	86,7	19,0	96,3
0,6	40,2	3,3	66,5	11,4	86,8	19,3	96,7
0,6	42,0	3,6	67,3	11,4	86,9	19,3	97,0
0,6	46,2	3,8	65,8	11,9	87,2	19,7	97,1
0,6	46,4	3,8	66,9	12,9	88,8	19,9	97,5
0,7	40,2	3,9	68,0	13,1	89,2	20,3	97,6
0,7	41,6	4,2	70,4	13,1	89,5	20,5	98,4
0,7	46,8	4,3	68,8	13,6	90,4	20,7	98,2
0,8	45,8	4,3	69,2	13,6	90,6	20,8	98,4
1,0	49,8	4,4	71,0	13,8	90,3	21,6	99,1
1,2	50,2	5,0	71,4	13,8	90,5	21,9	99,5
1,3	51,6	5,1	72,0	14,4	90,5	22,4	100,0
1,3	52,3	5,2	72,2	14,8	91,8	22,5	100,3
1,4	49,0	5,4	72,2	14,9	91,4	22,8	100,0
1,4	51,0	5,7	73,5	15,0	91,3	23,6	101,1
1,4	51,2	5,9	74,5	15,7	92,2	23,8	101,1
1,4	51,7	6,3	75,5	15,7	92,3	23,8	101,3
1,4	53,5	6,8	76,8	15,8	93,1	24,2	102,1
1,5	54,0	7,0	77,3	16,0	93,8	25,1	102,4
1,7	54,8	7,1	77,7	16,3	92,8	25,2	103,0
1,7	55,1	7,6	78,7	16,4	93,1	25,9	103,1
1,8	58,1	8,1	80,2	16,4	93,1	26,2	103,4
1,9	57,8	8,1	80,2	16,6	93,6	26,3	103,9
2,0	57,0	8,3	80,2	16,7	94,6	26,7	103,9
2,0	57,6	8,5	80,7	16,8	94,3	27,2	104,8
2,2	60,4	8,7	81,2	17,1	95,2	27,6	104,3
2,3	57,6	9,0	81,8	17,2	94,0	27,8	104,6
2,3	60,7	9,3	82,6	17,3	94,2	28,1	105,1
2,3	61,0	9,8	83,0	17,6	94,6	28,6	105,4
2,5	61,2	10,0	83,9	17,6	94,8	28,9	106,2
2,5	62,4	10,0	84,2	17,8	95,5	29,2	105,9
2,6	59,2	10,3	84,8	18,4	95,6	29,6	106,3
2,7	63,3	10,6	85,6	18,5	95,8	29,8	106,3
3,0	64,0	10,9	85,3	18,9	96,3	29,8	106,6

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
30,0	106,4	43,2	115,6	66,4	125,7	357,8	176,0
30,7	107,5	43,9	116,0	69,7	127,1	375,8	177,6
31,1	107,2	44,0	115,6	72,4	127,9	397,4	179,6
31,5	107,4	44,6	116,4	78,7	130,1	401,5	179,8
31,8	108,0	45,2	116,3	83,8	131,7	425,0	181,8
31,8	108,3	45,2	116,7	88,5	133,3	447,3	183,5
31,9	108,1	46,2	117,2	92,8	134,8	460,8	184,8
32,4	108,5	46,8	117,8	92,9	134,7	476,0	185,6
32,6	108,9	47,2	117,3	95,8	135,6	498,5	187,4
33,8	109,3	47,6	118,2	96,6	135,8	504,0	187,8
33,8	109,5	48,6	118,1	97,7	136,3	528,2	189,3
33,8	109,7	49,4	118,9	100,3	137,0	546,4	190,6
33,9	109,3	50,1	118,8	102,3	137,4	552,3	190,8
35,1	110,5	50,3	119,3	103,0	137,8	577,2	192,2
35,2	110,5	50,8	119,6	125,3	143,4	596,5	194,0
36,0	110,9	51,8	119,6	150,2	148,8	603,7	194,5
36,1	111,0	51,8	120,1	152,6	149,2	623,9	194,8
36,2	111,1	52,9	120.6	177,8	153,6	648,1	196,8
36,5	111,6	53,5	120,1	200,2	157,3	653,8	197,8
37,7	112,4	53,6	120,5	203,1	157,8	659,3	197,5
38,0	112,0	53,9	121,1	228,3	161,2	672,2	197,8
38,7	113,0	54,6	121,0	248,5	164,1	697,1	200,3
39,6	113,5	54,8	121,5	251,9	164,5	702,5	200,6
40,1	113,8	55,3	120,8	279,7	167,8	718,1	200,2
41,2	114,4	55,6	121,8	296,0	169,7	737,8	201,6
41,7	114,8	56,6	121,7	302,2	170,4	745,6	203,0
42,5	115,2	58,4	122,5	326,1	172,8		
42,6	114,8	63,8	124,5	347,7	175,0		

Aus der konstruirten Kurve wurden die folgenden Werte abgelesen:

Tabelle 9.

Dampfspannkraft des Äthylanilins nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
0,5	42,0	14	90,3	32	108,3	50	119,1
1,0	49,0	15	91,7	33	109,0	75	129,1
1,5	54,0	16	93,0	34	109,7	100	136,8
2,0	57,8	17	94,2	35	110,4	150	148,4
2,5	61,0	18	95,4	36	111,1	200	156,9
3,0	63,9	19	96,5	37	111,8	250	163,8
3,5	66,3	20	97,6	38	112,4	300	169,8
4,0	68,5	21	98,7	39	113,0	350	175,0
4,5	70,4	22	99,7	40	113,6	400	179,5
5,0	72,0	23	100,7	41	114,3	450	183,6
6	74,8	24	101,6	42	114,9	500	187,5
7	77,35	25	102,5	43	115,5	550	191,0
8	79,8	26	103,4	44	116,0	600	194,5
9	81,9	27	104,3	45	116,5	650	197,5
10	83,8	28	105,1	46	117,1	700	200,7
11	85,6	29	105,9	47	117,6	760	204,0
12	87,2	30	106,7	48	118,2		
13	88,8	31	107,5	49	118,7		

Tabelle 10.

Kochpunkte des Äthylanilins nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
75	6,1	92	15,3	109	33,0	126	67,3
76	6,5	93	16,0	110	34,4	127	69,9
77	6,8	94	16,8	111	35,8	128	72,7
78	7,3	95	17,7	112	37,4	129	75,6
79	7,7	96	18,5	113	38,9	130	78,4
80	8,1	97	19,5	114	40,5	131	81,4
81	8,6	98	20,4	115	42,1	132	84,5
82	9,1	99	21,4	116	43,9	133	87,7
83	9,6	100	22,4	117	45,8	134	90,7
84	10,1	101	23,4	118	47,7	135	93,8
85	10,6	102	24,5	119	49,7	140	112,5
86	11,2	103	25,6	120	51,7	150	158,0
87	11,8	104	26,8	121	53,9	160	221,0
88	12,4	105	27,9	122	56,3	170	301,5
89	13,1	106	29,0	123	59,0	180	405,0
90	13,8	107	30,4	124	61,9	190	531,5
91	14,5	108	31,7	125	64,6	200	687,0

Da anderweitige Beobachtungen für das Äthylanilin nicht vorliegen, so haben wir diesen Zahlen zunächst nichts weiter hinzuzufügen und gehen direkt zu dem Berichte über das zweifach äthylirte Produkt über.

Diäthylanilin.

Das von Kahlbaum bezogene Produkt wurde wiederum im Vacuum destillirt und es ergab eine Siedepunktsbestimmung des so gereinigten, nicht absolut farblosen Produktes folgende Resultate:

Unter dem Druck von 747,7 mm corr. gingen von 40 ccm über: Beginn bei 214,8 ° C.

5	cc.	bei	214,8 ° C.
10	„	„	214,8 ° „
15	„	„	214,8 ° „
20	„	„	214,9 ° „
25	„	„	215,0 ° „
30	„	„	215,0 ° „

Daraus berechnet sich der *Sdp.* $\frac{0\,^{\circ}}{760\ \text{mm}}$ = 215,3 ° C. für das angewandte Diäthylanilin. Das nach Abschluss der ganzen Bestimmungsreihe dunkel gewordene Produkt zeigt einen um 0,2 ° erhöhten Siedepunkt, der in dieser Höhe, 215,5 °, in die Kurve genau hineinpasste. Von sonstigen Beobachtern liegen uns zwei Angaben vor, nämlich von

Stædel und Reinhardt [1]) 211—211,5 °C. bei 745,4 mm.
Hofmann [2]) 213,5 °C.

Die grosse Zahl der Beobachtungen mit der Wasserluftpumpe erklärt sich daraus, dass zwei vollständige und selbständige Beobachtungsreihen durchgeführt wurden. Die sämtlichen Zahlen nach der Höhe des Druckes geordnet, bringt die folgende Tabelle 11.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 16. pag. 30. 1883.
[2]) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 74, pag. 135. 1850.

Tabelle 11.

Diäthylanilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1,4	56,2	10,8	93,4	17,8	104,3	27,0	114,1
1,6	56,2	10,9	93,8	18,0	104,8	27,1	114,0
1,6	60,2	11,3	94,5	18,3	105,1	27,3	114,2
1,6	60,5	11,8	95,4	18,7	105,6	27,5	114,3
1,9	62,0	11,9	95,4	18,7	105,6	27,5	114,3
2,0	60,2	12,2	96,0	18,8	106,0	28,3	115,0
2,0	61,0	12,2	96,5	18,9	105,6	28,4	115,0
2,0	62,8	12,7	97,4	19,2	106,5	28,7	115,0
2,1	63,8	12,8	97,3	19,6	106,9	28,9	115,6
2,5	65,4	12,9	97,0	19,8	106,8	29,0	115,6
2,5	67,8	12,9	97,6	20,0	107,0	29,3	115,9
2,9	69,5	13,3	98,4	20,0	107,1	29,6	116,1
3,0	71,5	13,3	98,6	20,0	107,2	30,4	116,8
3,5	73,0	13,4	98,6	20,4	107,9	30,4	116,9
3,6	73,5	13,9	98,8	20,5	107,9	30,5	116,7
3,9	76,0	14,2	99,6	20,9	108,0	30,6	116,5
4,1	76,2	14,6	99,8	21,2	108,4	30,7	117,2
4,6	77,8	14,8	100,3	21,3	108,6	31,7	117,9
4,8	79,2	15,2	100,8	21,5	109,9	32,0	117,6
4,9	79,0	15,2	100,8	21,7	109,1	32,3	118,1
5,6	81,0	15,2	101,0	21,9	109,0	33,7	118,9
5,6	81,9	15,6	101,6	22,3	109,6	33,0	118,7
5,8	82,0	15,7	101,6	22,8	110,1	34,0	119,5
6,0	82,6	16,0	102,2	22,8	110,1	34,1	119,4
6,7	84,9	16,0	102,4	22,9	109,8	35,2	120,2
7,1	84,8	16,3	102,8	23,4	110,4	35,5	120,1
7,5	86,4	16,3	102,8	23,4	110,7	35,8	120,6
7,6	86,8	16,4	102,8	23,8	111,1	36,3	121,1
8,4	88,0	16,6	103,0	23,9	111,1	37,2	121,7
8,6	89,4	16,7	103,0	24,9	112,1	37,9	121,6
8,8	89,6	17,3	103,9	24,9	112,2	38,0	121,9
9,4	91,0	17,5	104,1	25,0	112,1	38,8	122,4
9,8	91,5	17,6	104,5	25,9	113,1	39,7	123,1
10,5	92,4	17,7	104,4	25,9	113,1	39,8	123,1

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
40,1	123,0	78,6	140,3	148,9	158,9	423,1	193,4
40,9	123,7	79,6	140,6	149,1	159,1	426,5	193,3
41,9	124,4	82,2	141,3	154,3	160,2	449,8	195,5
42,1	124,5	85,0	142,0	161,2	161,3	457,1	196,2
42,4	124,3	86,4	142,7	177,2	164,2	474,7	197,4
43,2	125,0	87,4	143,4	181,0	164,9	476,5	197,5
44,1	125,5	88,7	143,4	186,1	165,9	499,7	199,2
44,3	125,5	90,3	143,9	193,6	167,2	509,8	200,1
44,5	125,8	90,3	144,3	199,9	168,0	524,7	201,0
45,1	126,0	90,3	144,4	204,9	169,1	526,5	201,1
46,2	126,7	90,7	144,4	208,3	169,5	550,4	202,7
46,5	126,7	91,5	144,1	224,9	171,7	552,8	203,1
47,2	127,3	94,8	145,8	226,7	172,1	574,9	204,3
47,4	127,2	95,0	145,1	245,1	174,8	576,4	204,3
48,3	127,8	95,4	145,9	245,7	175,0	599,9	205,8
49,3	128,1	98,3	146,0	246,7	175,0	603,8	206,3
49,4	128,3	100,8	146,8	250,1	175,2	605,6	207,1
50,2	128,9	101,1	147,5	253,1	175,8	623,4	207,8
50,6	129,0	101,3	147,8	271,7	178,1	626,3	207,4
51,4	129,2	101,7	146,9	275,3	178,3	627,0	207,8
52,4	129,7	101,7	147,7	275,9	178,5	648,3	208,9
53,4	130,2	104,5	147,5	300,3	181,4	649,0	209,4
54,9	130,8	104,5	148,5	300,8	181,7	654,5	209,4
55,2	131,2	105,5	148,8	307,7	182,3	656,0	210,0
56,2	131,4	106,3	149,0	326,3	184,3	668,2	209,8
59,5	132,7	107,6	148,6	330,5	184,7	674,3	210,8
61,0	133,4	120,6	151,8	351,4	186,9	694,8	211,7
68,0	136,4	121,6	152,9	354,9	187,4	696,1	212,4
68,8	136,6	128,2	154,4	375,7	189,1	706,5	212,7
71,3	137,5	131,3	155,2	375,8	189,1	730,1	214,1
74,3	138,9	131,9	155,4	400,3	191,4	735,8	214,5
75,0	139,1	141,1	157,2	400,9	191,6		

Aus den vorstehenden Zahlen wurden die Kurven konstruirt, denen dann die in Tabelle 12 und 13 angegebenen Werte entnommen wurden.

Tabelle 12.

Dampfspannkraft des Diäthylanilins nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
2,0	63,2	16	102,1	33	118,6	50	128,6
2,5	66,9	17	103,5	34	119,3	75	139,2
3,0	70,0	18	104,8	35	120,0	100	147,3
3,5	72,8	19	106,0	36	120,6	150	159,2
4,0	75,2	20	107,2	37	121,3	200	168,2
4,5	77,5	21	108,3	38	121,9	250	175,3
5,0	79,3	22	109,3	39	122,5	300	181,5
6	82,5	23	110,3	40	123,1	350	187,0
7	85,2	24	111,3	41	123,7	400	191,5
8	87,6	25	112,2	42	124,3	450	195,6
9	89,8	26	113,1	43	124,8	500	199,4
10	91,9	27	114,0	44	125,4	550	202,8
11	93,9	28	114,85	45	126,0	600	206,0
12	95,8	29	115,65	46	126,5	650	209,2
13	97,5	30	116,4	47	127,0	700	212,4
14	99,2	31	117,2	48	127,5	760	215,5
15	100,7	32	117,9	49	128,1		

Tabelle 13.

Kochpunkte des Diäthylanilins nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
60	1,6	92	10,1	108	20,7	124	41,6
65	2,2	93	10,6	109	21,7	125	43,5
70	3,0	94	11,1	110	22,6	126	45,0
75	3,9	95	11,6	111	23,7	127	46,9
80	5,2	96	12,1	112	24,7	128	48,8
81	5,5	97	12,7	113	25,8	129	50,9
82	5,8	98	13,3	114	27,0	130	53,1
83	6,1	99	13,9	115	28,2	140	77,25
84	6,5	100	14,5	116	29,4	150	110,0
85	6,9	101	15,2	117	30,7	160	154,3
86	7,3	102	15,9	118	32,0	170	210,7
87	7,8	103	16,6	119	33,5	180	286,8
88	8,2	104	17,4	120	35,0	190	383,0
89	8,7	105	18,2	121	36,6	200	507,5
90	9,1	106	19,0	122	38,2	210	661,0
91	9,6	107	19,8	123	39,9		

Beobachtungen anderer Forscher liegen für die Spannkraftskurve des Diäthylanilins ebenfalls nicht vor. Vergleichen wir aber die Kurven der beiden äthylirten Aniline mit dem Anilin einmal, dann mit den methylirten Derivaten und unter sich, so werden wir einen wesentlichen Unterschied bemerken können. Der Eintritt einer Äthylgruppe erhöht den Siedepunkt des Anilins um 20 °, der einer zweiten Äthylgruppe um weitere 11 °, das gilt für 760 mm. Während aber der Einfluss einer Methylgruppe auf den Siedepunkt für den ganzen Verlauf der Kurve der gleiche blieb, ist dies für die Äthylgruppe durchaus nicht der Fall, denn die Differenz beträgt bei:

760 mm 20,2 ° C.
250 „ 17,8 ° „
5 „ 14,1 ° „

Dieselbe Erscheinung, nur noch in etwas verstärktem Maasse, tritt bei dem zweifach äthylirten Produkt auf. Hier beträgt die Erhöhung für:

760 mm 31,7 ° C.
250 „ 29,3 ° „
5 „ 21,4 ° „

Während also für das Äthylanilin die Annäherung an die Kurve des Anilins für den Gesamt-Verlauf von 760—5 mm 6,1 ° beträgt, beträgt sie für das Diäthylanilin 10,3 °, für das dimethylirte Produkt 5,6 ° C., so dass wir haben:

Anilin	und	Monomethylanilin	0 °	Annäherung
„	„	Dimethylanilin	5,6 °	„
„	„	Monoäthylanilin	6,1 °	„
„	„	Diäthylanilin	10,3 °	„

Diese gewisse Regelmässigkeit der Annäherung der Kurven der substituirten Produkte an die des Anilins ist in der That nur eine scheinbare, denn einmal wird der Siedepunkt des dimethylirten Anilins gegenüber dem des monomethylirten gar nicht erhöht, und weiter wachsen die Siedepunkte nicht im gleichen Sinne wie die Annäherung. Also auch die sonst ziemlich verbreitete Regel, dass die Siedetemperaturabnahmen bei gleicher Druckabnahme mit dem Siedepunkt bei 760 mm wachsen, welche ihren Ausdruck ebenfalls in einer Zunahme der Annäherung finden würde, ist bei dem Anilin und seinen Derivaten nicht bestätigt. Wäre das der Fall, so müsste die Annäherung an die Anilinkurve für die beiden methylirten Derivate etwa die gleiche sein und etwa gleich 0 für Methyl- und Dimethylanilin unter sich. Einen genauen Vergleich ermöglicht die nachfolgende Tabelle 14.

Tabelle 14.

Vergleich des Anilins mit den Äthylderivaten.

Druck	Anilin	Äthylanilin		Diäthylanilin	
	Sdp.	Sdp.	Diff.	Sdp.	Diff.
mm.	° C.	° C.		° C.	
760	183,8	204,0	20,2	215,5	31,7
700	181,0	200,7	19,7	212,4	31,4
650	178,3	197,5	19,2	209,2	30,9
600	175,4	194,5	19,1	206,0	30,6
550	172,2	191,0	18,8	202,8	30,6
500	168,8	187,5	18,7	199,4	30,6
450	165,1	183,6	18,5	195,6	30,5
400	161,2	179,5	18,3	191,5	30,3
350	157,0	175,0	18,0	187,0	30,0
300	151,9	169,8	17,9	181,5	29,6
250	146,0	163,8	17,8	175,3	29,3
200	139,3	156,9	17,6	168,2	28,9
150	130,9	148,4	17,5	159,2	28,3
100	119,8	136,8	17,0	147,3	27,5
75	112,6	129,1	16,5	139,2	26,6
50	102,5	119,1	16,6	128,6	26,1
40	97,5	113,6	16,1	123,1	25,6
30	91,1	106,7	15,6	116,4	25,3
25	87,2	102,5	15,3	112,2	25,0
20	82,6	97,6	15,0	107,2	24,6
15	76,8	91,7	14,9	100,7	23,9
10	69,1	83,8	14,7	91,9	22,8
5	57,9	72,0	14,1	79,5	21,4

Im vorhergehenden haben wir gesehen, dass die Kurven der Derivate, auf die des Anilins bezogen, sich sämtlich bei Verminderung des Druckes dieser nähern, mit Ausnahme des Monomethylderivates, das dem Anilin parallel läuft. Vergleichen wir nun aber Anilin mit Dimethylanilin, dieses mit Monomethylanilin, letzteres wieder mit dem Äthylanilin, so sehen wir wie die ersten

Kurven mit sinkendem Druck sich nähern, die zweiten dagegen auseinander gehen und die dritten wiederum sich nähern, wie das Tabelle 15 zeigt.

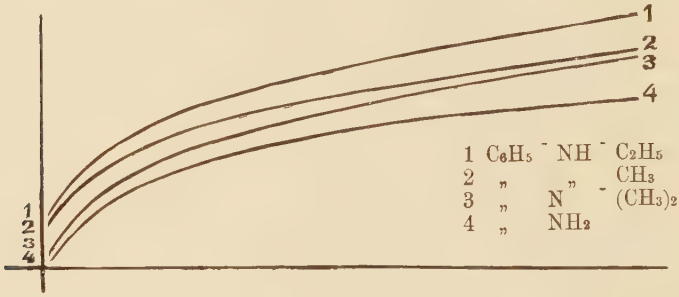
Tabelle 15.

Druck	Anilin	Diff.	Dimethyl-Anilin	Diff.	Methyl-Anilin	Diff.	Äthyl-Anilin
mm.	° C.		° C.		° C.		° C.
760	183,8	9,3	193,1	0,7	193,8	10,2	204,0
600	175,4	8,5	183,9	1,6	185,5	9,0	194,5
400	161,2	8,0	169,2	2,1	171,3	8,2	179,5
200	139,3	6,7	146,0	3,3	149,3	7,6	156,9
100	119,8	5,9	125,7	4,1	129,8	7,0	136,8
50	102,5	5,7	108,2	4,3	112,5	6,6	119,1
15	76,8	4,4	81,2	5,7	86,9	4,8	91,7
5	57,9	3,7	61,6	6,1	67,7	4,3	72,0

Die Kurve des Dimethylanilins würde, wenn wir sie noch weiter ausdehnen würden, zweifellos sowohl die Kurve des Anilins als auch die Kurve des Monomethylanilins durchschneiden.

Wir sehen also, dass die Siedepunkte des Anilins und seiner Derivate gegen die Änderung der gleichen Grösse, nämlich des Druckes, auch bei gleichem Betrage desselben sich in durchaus verschiedenem Sinne ändern; bald nähern sich die Siedepunkte, bald bleiben sie für den ganzen Verlauf der Siedekurve gleich entfernt, bald wächst die Entfernung bei Verminderung des Druckes. Wenn das bei so nahe verwandten chemischen Individuen der Fall ist, so ist es klar, wie geringe Bedeutung den Beziehungen, die man zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Siedepunkten der Stoffe glaubte aufgefunden zu haben, beizumessen ist, da man diese Beziehungen zwischen Konstitution und Siedepunkt nur für irgend einen beliebigen Druck, den von 760 mm, aufzustellen versucht hat.

Die kleine unten folgende Tafel gebe in graphischer Darstellung ein Bild der gegenseitigen Lage der Siedekurven der in Tabelle 15 aufgeführten Stoffe.



Methyläthylanilin.

Das Methyläthylanilin wurde zuerst von A. W. Hofmann [1]) im Jahre 1850 aus Äthylanilin und Methyliodid hergestellt und später von Claus und Howitz [2]) „aus Äthylanilin durch Methylirung, aus Methylanilin durch Äthylirung und endlich auch aus Diäthylanilin, bezüglich dessen Additionsprodukt mit Jodmethyl, dargestellt".

Diese Angabe, die sich wörtlich [3]) in den Berliner Berichten findet, kann leicht zu Irrthümern Veranlassung geben. Sie stimmt auch nicht vollständig mit den Angaben zusammen, die Howitz in seiner Dissertation [4]) bringt, in welcher er als beste Darstellungsmethode Methylanilin und Bromäthyl empfiehlt; denn in den von Claus und Howitz als Belege für ihre Darstellungsresultate mitgetheilten Analysen wird diese von Howitz empfohlene Methode gar nicht erwähnt, sondern es wird angeführt die

[1]) Liebig, Annal., Bd. 74. 1850, pag. 152.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 17. 1884, pag. 1324.

[3]) a. a. O., pag. 1325.

[4]) Howitz, Inaug.-Dissertat. Freiburg. Beiträge zur Kenntnis der Alkylaniline. 1884.

Produkte seien: „aus Jodäthyl und Methylanilin, aus Diäthylanilin-Jodmethyl und aus Methyläthylanilin-Jodmethyl“ gewonnen worden.

Leider kam uns die Dissertation von Howitz erst nach der Ausführung unserer Untersuchungen mit dem von Kahlbaum in Berlin bezogenen Produkte zu Gesicht. Das untersuchte Produkt kochte nämlich bei 207 °, das heisst um 6 ° höher als Claus und Howitz angaben.

Auf eine directe Anfrage bei Herrn Prof. Claus, ob vielleicht die Angabe in den Berichten zu 201 ° auf einem Druckfehler beruhe und 207 ° heissen müsse, teilte derselbe uns in freundlicher Weise mit, dass, so weit er sich entsinne, es sich sicher nicht um einen Druckfehler handeln könne; dass vielmehr der Siedepunkt zweifellos zu 201 °, uncorr., allerdings mit „gewöhnlichem Thermometer“ gefunden worden sei.

Auf eine Anfrage bei Kahlbaum in Berlin über die Darstellungsmethode des fraglichen Produktes wurde uns mitgeteilt, dass dasselbe folgenderweise dargestellt worden war: „Diäthylanilin wurde durch Methylirung mittelst Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in die Ammoniumbase verwandelt, die Lösung vom überschüssigen Jodmethyl durch Schütteln und schliesslich durch Eindampfen befreit, mit concentrirer Kalilauge zersetzt und die übergehende Base sofort in verdünnter Säure aufgefangen, um eine Rückbildung von Ammoniumbase zu vermeiden. Nach der üblichen Reinigung siedete dann die erhaltene Base aus zwei verschiedenen Darstellungen genau zwischen 206 ° und 208 °, uncorr.“. Wenn auch das zur Darstellung angewandte Diäthylanilin, wie eine Probe mit Essigsäureanhydrid zeigte, vollkommen rein war, so könnte doch aus der Ammoniumbase nicht nur Jodäthyl, sondern auch Jodmethyl abgespalten worden sein, so dass nicht Methyläthylanilin, wenigstens nicht allein solches, sondern ein Gemenge vorlag.

Diese Vermuthung hat sich dann, leider zu spät erst, einigermassen dadurch bestätigt, dass Howitz in seiner Dissertation auf pag. 13 ein solches Gemenge bespricht, das zwischen 205 ° und 207 ° siedete; allerdings war dasselbe erhalten worden bei einem Versuche, das Methyläthylprodukt aus einem Gemisch von Aethylanilin mit Diäthylanilin bei Behandlung mit Jodmethyl darzustellen.

Wie gesagt aber kamen wir erst nach Beendigung unserer Versuche in den Besitz der Howitz'schen Dissertation, und da Herr Prof. Claus besonders betonte, dass seine Siedepunktsbestimmungen nur mit gewöhnlichen Thermometern, dazu uncorr. ausgeführt waren, so glaubten wir der beobachteten Siedepunktsdifferenz ein nicht zu grosses Gewicht beilegen zu sollen und haben mit unserem Produkte, so wie es uns zu Gebote stand die Beobachtungen ausgeführt.

Wir wollen dieselben auch in folgendem geben, jedoch unter dem ausdrücklichen Vorbehalt, dass wir es vielleicht mit einem Gemenge zu thun haben. Infolge dessen werden wir auch nur die Resultate unserer Beobachtungen geben, weitere Vergleiche mit den anderen Anilinderivaten nicht daran knüpfen.

Das im Vacuum destillirte Produkt zeigte folgenden Siedepunkt.

Von 70 ccm gingen über, unter dem Drucke 739,4 mm red.,

5	ccm bei	205,7
10	„	206,0
20	„	206,2
30	„	206,6
40	„	207,0
50	„	207,5

Es zeigt sich allerdings der Siedepunkt wenig constant. Bei 760 mm wurde aus der Kurve der

$$Sdp.\ \frac{0^{\circ}}{760\ \text{mm}} = 207{,}8^{\circ}$$

für das Äthylmethylanilin gefunden.

Das Produkt, das nach der Destillation im Vacuum ebenfalls völlig wasserhell war, zeigte eine bemerkenswerte, die anderen Anilinderivate bei weitem übertreffende Lichtempfindlichkeit, während Howitz ausdrücklich bemerkt, dass sein Produkt sich am Lichte nicht dunkel färbe.[1])

Die gesammten Beobachtungen zusammengestellt folgen in Tabelle 16, wie dieselben zur Konstruction der Kurven verwendet wurden.

---

[1]) a. a. O., pag. 12.

Tabelle 16.

Äthylmethylanilin.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
0,7	45,7	4,7	69,5	12,4	88,8	18,9	97,4
0,9	43,8	5,0	71,4	12,4	89,3	19,3	98,4
1,0	44,8	5,2	71,4	12,7	89,3	19,4	98,2
1,0	45,8	5,3	73,9	12,9	89,1	19,9	98,9
1,0	46,4	5,6	73,6	12,9	90,1	20,0	98,9
1,0	49,0	5,7	72,4	13,3	90,8	20,4	99,3
1,2	51,7	5,7	74,6	13,4	90,2	20,7	100,1
1,3	48,1	5,9	73,6	13,5	90,3	21,1	100,1
1,4	52,8	6,1	74,9	13,7	90,7	21,3	100,4
1,5	51,8	6,1	75,3	13,7	90,9	21,3	100,4
1,6	47,8	6,3	76,7	14,2	91,7	21,9	100,7
1,6	50,3	6,5	76,8	14,4	91,7	22,2	101,4
1,7	50,0	6,9	77,4	14,4	91,8	22,6	101,9
1,7	50,5	7,0	77,8	14,5	92,5	22,8	101,9
1,7	51,2	7,2	78,9	14,6	92,1	23,0	102,2
1,8	53,6	7,7	79,3	14,8	92,2	23,2	102,3
2,0	56,2	7,8	80,0	15,1	93,1	23,3	102,4
2,2	59,4	7,9	80,4	15,4	93,1	24,1	103,2
2,5	56,3	8,3	80,8	15,5	93,4	24,4	103,3
2,5	58,6	8,6	81,2	15,7	93,6	24,6	103,6
2,6	58,7	8,8	82,0	15,8	93,6	24,9	104,0
2,7	57,5	9,0	83,0	16,0	94,2	25,3	104,0
2,8	61,8	9,1	83,0	16,4	94,5	25,6	104,4
2,8	61,8	9,5	83,1	16,7	95,3	25,9	104,6
3,0	61,1	9,9	84,9	16,8	94,9	26,8	105,7
3,1	63,8	10,0	84,8	16,9	95,1	27,0	105,6
3,3	62,8	10,2	84,8	17,1	95,5	27,1	105,8
3,6	64,9	10,7	85,6	17,3	95,8	27,6	106,1
3,6	66,2	10,9	86,7	17,7	96,1	27,6	106,3
3,8	65,6	11,1	86,6	17,8	96,4	28,6	107,0
3,9	66,6	11,3	87,2	18,3	97,1	28,6	107,1
4,1	68,0	11,7	87,5	18,4	97,0	29,1	107,6
4,4	68,6	12,0	88,3	18,4	97,2	29,5	107,9
4,5	70,9	12,1	87,8	18,8	97,5	30,2	108,2

Tabelle 16 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
30,6	108,7	43,1	116,6	79,1	132,1	298,4	171,6
31,6	109,4	43,6	117,1	81,9	133,0	303,3	172,7
31,7	109,4	44,0	117,0	84,7	134,0	306,5	174,0
31,9	109,5	44,5	117,3	90,4	135,6	328,6	176,6
32,8	110,2	45,3	117,8	94,7	136,8	358,3	179,5
33,1	110,4	45,8	118,0	96,0	137,6	379,4	181,6
33,9	110,9	46,0	118,3	98,1	137,8	380,7	182,0
33,9	111,1	46,7	118,7	104,0	139,2	400,0	183,8
34,3	111,4	47,3	118,7	104,6	140,4	409,4	184,4
35,0	111,6	48,2	119,3	104,7	140,1	434,9	186,5
35,8	112,2	48,7	119,4	105,7	140,6	457,8	188,6
35,8	112,3	48,9	119,7	113,9	141,1	489,8	190,9
36,4	112,7	49,7	119,9	128,1	146,2	508,3	192,3
36,8	112,8	50,1	120,1	151,2	151,1	515,2	192,9
37,5	113,4	50,7	120,6	154,3	151,8	554,2	195,5
37,8	113,5	51,4	121,2	175,3	155,8	571,5	196,7
38,7	114,3	53,9	121,8	195,9	158,8	602,6	198,6
39,1	114,2	55,3	123,0	202,4	159,6	622,6	199,8
39,2	114,4	55,4	122,4	208,6	161,4	659,3	201,9
40,2	115,2	58,2	124,2	223,7	163,4	669,7	202,6
41,2	115,6	62,2	125,9	248,4	166,2	707,0	204,6
41,3	115,8	64,9	127,2	253,4	166,7	726,6	205,8
41,5	115,8	67,9	128,1	258,8	168,4	742,7	206,4
42,6	116,3	73,5	130,1	268,1	169,2		

Die aus der Kurve abgelesenen Zahlen folgen in Tabellen 17 und 18.

Tabelle 17.

Dampfspannkraft des Äthylmethylanilins nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1,0	46,8	15	92,6	33	110,4	75	130,7
1,5	51,65	16	94,0	34	111,1	100	139,0
2,0	55,55	17	95,3	35	111,7	150	151,0
2,5	58,95	18	96,5	36	112,4	200	160,1
3,0	61,95	19	97,7	37	113,1	250	167,1
3,5	64,6	20	98,9	38	113,7	300	173,1
4,0	66,95	21	100,0	39	114,4	350	178,6
4,5	69,2	22	101,1	40	115,0	400	183,5
5,0	71,2	23	102,1	41	115,6	450	187,8
6	74,85	24	103,0	42	116,1	500	191,7
7	77,8	25	103,9	43	116,7	550	195,2
8	80,35	26	104,8	44	117,2	600	198,4
9	82,55	27	105,7	45	117,8	650	201,3
10	84,6	28	106,6	46	118,3	700	204,3
11	86,35	29	107,3	47	118,8	760	207,8
12	88,1	30	108,1	48	119,3		
13	89,6	31	108,9	49	119,8		
14	91,2	32	109,6	50	120,3		

Tabelle 18.

Kochpunkte des Äthylmethylanilins nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
70	4,5	85	10,2	100	21,0	115	40,1
71	4,8	86	10,8	101	21,9	116	41,8
72	5,0	87	11,4	102	23,0	117	43,6
73	5,3	88	12,0	103	24,0	118	45,4
74	5,6	89	12,6	104	25,0	119	47,4
75	5,9	90	13,2	105	26,1	120	49,4
76	6,2	91	13,9	106	27,3	130	72,9
77	6,6	92	14,6	107	28,5	140	103,5
78	7,0	93	15,3	108	29,8	150	145,0
79	7,4	94	16,0	109	31,2	160	199,5
80	7,8	95	16,8	110	32,5	170	273,0
81	8,3	96	17,6	111	33,9	180	362,5
82	8,7	97	18,4	112	35,4	190	477,0
83	9,2	98	19,2	113	36,9	200	626,5
84	9,7	99	20,1	114	37,4		

Wie gesagt wollen wir den für das Methyläthylanilin erhaltenen Zahlen keinen besonderen Wert beilegen, ehe nicht weitere Untersuchungen, die bereits begonnen sind, uns über die Reinheit unseres Produktes aufgeklärt haben. Wir lassen uns also daran genügen, die Kurve des Äthylmethylanilins mit der des Anilins zu vergleichen, was in Tabelle 19 geschehe.

Tabelle 19.

Vergleich des Anilins mit dem Äthylmethylanilin.

Druck	Anilin Sdp.	Äthylmethylanilin Sdp.	Äthylmethylanilin Diff.	Druck	Anilin Sdp.	Äthylmethylanilin Sdp.	Äthylmethylanilin Diff.
mm.	° C.	° C.		mm.	° C.	° C.	
760	183,8	207,8	24,0	150	130,9	151,0	20,1
700	181,0	204,3	23,3	100	119,8	139,0	19,2
650	178,3	201,3	23,0	75	112,6	130,7	18,1
600	175,4	198,4	23,0	50	102,5	120,3	17,8
550	172,2	195,2	23,0	40	97,5	115,0	17,5
500	168,8	191,7	22,9	30	91,1	108,1	17,0
450	165,1	187,7	22,7	25	87,2	103,9	16,7
400	161,2	183,5	22,3	20	82,6	98,9	16,3
350	157,0	178,6	21,6	15	76,8	92,6	15,8
300	151,9	173,1	21,2	10	69,1	84,6	15,5
250	146,0	167,1	21,1	5	57,9	71,2	13,3
200	139,3	160,1	20,8				

Nach diesem Vergleich würde die Kurve des Methyläthylanilins sich der des Anilins von allen seinen Derivaten am meisten nähern. Wir wollen jedoch ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass aus den Versuchen, die Kahlbaum und Schröter mit Säuregemischen angestellt haben, hervorgeht, dass diese Gemische stets eine grössere Abnahme der Siedetemperatur bei gleicher Druckabnahme zeigen als die reinen Säuren. Demnach würde die grosse Annäherung des Äthylmethylderivates an das Anilin der Voraussetzung, dass wir es mit einem Gemenge zu thun hatten, wenigstens nicht widersprechen.

II. Teil.

In dem vorhergehenden Teil der Arbeit haben wir das Anilin und seine Derivate besprochen; wenden wir uns nunmehr der zweiten Körpergruppe, die wir zu untersuchen uns vornahmen, dem Acetophenon, dem Methylbenzoat und dem Benzoylchlorid zu. Die Wahl der Stoffe haben wir schon in der Einleitung begründet. Es sollte die von H. Schröder aufgestellte Regel,[1]) dass die eintretenden Gruppen CH_3, $COO\,CH_3$, und $COCl$ den gleichen Einfluss auf den Siedepunkt haben, geprüft werden.

Schröder glaubte diese Regel aus der folgenden Tabelle beweisen zu können.

		Siedepunkt
1	Methylmethylketon CH_3, CO, CH_3 (Aceton)	56,3 °
	Methylacetat CH_3, COO, CH_3	56,3 °
	Acetylchlorid CH_3, $COCl$	55—56 °
2	Äthylmethylketon C_2H_5, CO, CH_3	79,5—81 °
	Methylpropionat C_2H_5, $COOCH_3$	79,9 °
	Propionylchlorid C_2H_5, $COCl$	79,5 °
3	Propylmethylketon C_3H_7, CO, CH_3	102—105 °
	Methylbutyrat C_3H_7, $COOCH_3$	102,3 °
	Butyrylchlorid C_3H_7, $COCl$	101,0 °
4	Isopropylmethylketon C_3H_7, CO, CH_3	93—94 °
	Methylisobutyrat C_3H_7, $COOCH_3$	93 °
	Isobutyrylchlorid C_3H_7, $COCl$	92,5 °
5	Methylisovalerianat C_4H_9, $COOCH_3$	116,7 °
	Isovalecylchlorid C_4H_9, $COCl$	115,4 °
6	Phenylmethylketon C_6H_5, CO, CH_3	199—200 °
	Benzoësäuremethylester C_6H_5, $COOCH_3$	199,2 °
	Benzoylchlorid C_6H_5, $COCl$	198,7 °

[1]) Schröder, Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 16. 1883, pag. 1312.

Nach dieser Tabelle ist die Übereinstimmung der Siedepunkte keine absolute, vielmehr sieden in fast allen Fällen die Ketone um ein weniges höher. Diese Beobachtung findet sich auch, mit Ausnahme des Phenylketon bezogen auf Benzoësäureäthyläther, in einer zweiten kleinen Tabelle, die Schröder pag. 1314 der angeführten Stelle bringt, bestätigt, bei welcher er bemerkt, dass für die dort aufgeführten Stoffe die beobachtete Regelmässigkeit keine rechte Geltung habe.

Von uns sollte die thatsächliche Übereinstimmung dieser Regel wiederum bei verschiedenen Drucken geprüft werden und haben wir gerade Benzolderivate gewählt, weil sie sich den früher von von Wirkner ausgeführten Beobachtungen an Benzolderivaten anschlossen und weil sie weiter mit ihren Siedepunkten gerade zwischen die Anilinderivate fielen.

Die schon oben berührte Eigentümlichkeit, dass die Ketone etwas höher sieden als die Methylester und die Chloranhydride, fanden wir bei unseren Beobachtungen in noch erheblicherem Maasse bestätigt. Während die Siedepunkte bei 760 mm des Methylesters und des Benzoylchlorids in der That bis auf 0,4 ° zusammenfallen, siedet das Keton um 4,4 ° höher als das Chloranhydrid, so dass von einer genauen Gültigkeit der Schröder'schen Regel, bei diesen Stoffen wenigstens, nicht gesprochen werden kann.

Wenn auch das Phenylmethylketon sich nicht gerade sehr gut bearbeiten liess, so dürften wir doch unseres Siedepunktes bei 760 mm ziemlich sicher sein. Einmal sprach für die Reinheit des angewandten Präparates der Schmelzpunkt, der höher als der von Friedel und Balsohn [1]) angegebene gefunden wurde, und diese geben ihrerseits

[1]) Bull. Soc. Chim. 2. Serie. Bd. 35. 1881, pag. 54.

den Siedepunkt wiederum etwas höher an als Popoff,[1]) auf den sich Schröder stützt.

Zweitens wurde behufs anderer Zwecke von von Wirkner eine Anzahl von Siedepunktsbestimmungen mit Phenylmethylketon vorgenommen. Es handelte sich bei dieser Arbeit um eine Prüfung der Wirksamkeit der verschiedenen Siederohre und Kolonnenapparate. Bei den sieben ausgeführten Bestimmungsreihen wurde stets der Siedepunkt red., über 201 ° gefunden. Von uns selbst sind ebenfalls vier solche Bestimmungsreihen ausgeführt worden, bei denen der Siedepunkt zwischen 201,4 ° und 201,7 ° gefunden wurde.[2]) Der niedere Siedepunkt 201,4 ° wurde für das in dem Kahlbaum'schen Vacuumapparat zum zweiten Male destillirte Produkt gefunden, welches den höchsten Schmelzpunkt 19,2 ° C. zeigte. Jener Schmelzpunkt konnte durch Abschleudern der Krystalle noch um $\pm$ 0,3 °, das heisst bis auf 19,5 ° erhöht werden. Wir glauben also, dass wir den Siedepunkt kaum zu hoch angegeben haben werden. Die beiden Siedepunkte für den Ester und für das Chloranhydrid haben wir dagegen niederer, als Schröder in seiner Tabelle angiebt, gefunden.

Daraus resultirt denn, dass die Differenz zwischen den als gleich vorausgesetzten Siedepunkten einen etwas erheblicheren Wert, nämlich von etwa 4 °, annimmt.

Gehen wir nun zu einer Besprechung der einzelnen Resultate über.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 4. 1871, pag. 720. Eine Schmelzpunktsangabe findet sich bei Popoff nicht.

[2]) Die von Kahlbaum in Wien a. a. O., pag. 77 angegebenen waren nur vorläufige Resultate.

Acetophenon.

(Phenylmethylketon.)

Das zu den oben erwähnten Versuchen von von Wirkner benutzte, schon im Vacuum fraktionirte Acetophenon war fast völlig farblos und zeigte den Schmelzpunkt 18,90° C. im Beckmann'schen Apparat bestimmt. Der Siedepunkt dieses Ausgangsproduktes wurde zu 201,7° C. (korr.) bestimmt. Nachdem dasselbe noch einmal in dem Kahlbaum'schen Apparat im Vacuum fraktionirt war, wurde der Siedepunkt wiederum bestimmt.

Dabei gingen über, unter dem Druck von 738,7 korr., von 30 ccm

5 ccm	bei	200,4°	C.
10 „	„	200,5	„
15 „	„	200,6	„
20 „	„	200,7	„
25 „	„	200,8	„

Daraus berechnet sich der

$$Sdp.\ \frac{0^0}{760\ \text{mm}} = 201{,}4^0\ \text{C.}$$

Der Schmelzpunkt dieses Produktes wurde bei 19,2° C. gefunden und konnte durch Abschleudern bis auf 19,5° erhöht werden. Für eine zweite Bestimmungsreihe wurde der Siedepunkt zu 201,6° korr. gefunden, während in die Kurve der Punkt 201,5 in die Ordinate 760 mm fällt. Die schon erwähnten Siedepunktsangaben der anderen Forscher sind:

Popoff[1]) 199—200°

Friedel und Balsohn[2]) um 200°.

Von diesen wird nur bei Friedel und Balsohn der Schmelzpunkt zu 16—17° angegeben; dagegen geben

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 4, 1871, pag. 720.

[2]) Bull. Soc. chim. 2. Ser., Bd. 35, 1881, pag. 54.

Staedel und Kleinschmidt[1]) ohne Siedepunktsangabe den Schmelzpunkt des Acetophenons zu 20,5° C. an, ohne jedoch der Angabe Näheres beizufügen.

Wie schon gesagt war die Bestimmung des Acetophenons nicht ganz ohne Schwierigkeiten, so dass den Beobachtungen gewisse kleine Unsicherheiten möglicherweise anhaften dürften.

Einen erheblichen Wert werden dieselben jedenfalls nicht annehmen, so dass an dem Gesamtresultat nichts geändert wird.

Die zur Konstruktion der Kurve verwendeten Zahlen lassen wir in Tabelle 20 folgen.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 13, 1880, pag. 836.

Tabelle 20.

Acetophenon.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1,0	41,7	4,5	64,2	9,6	78,7	17,9	91,1
1,0	43,3	4,8	64,1	9,7	77,7	18,1	91,3
1,2	43,7	5,1	66,2	9,7	78,6	18,2	91,3
1,2	43,7	5,2	66,2	9,9	78,7	18,6	91,7
1,3	45,3	5,3	66,7	9,9	78,9	18,9	92,3
1,4	44,1	5,4	66,2	10,3	79,5	19,7	92,9
1,4	45,7	5,4	66,6	10,6	80,3	19,7	93,2
1,5	45,6	6,0	66,4	10,9	80,6	20,0	93,4
1,6	46,5	6,1	69,5	11,3	81,3	20,0	93,4
1,8	48,6	6,2	69,5	11,6	81,9	20,0	93,7
1,9	47,3	6,2	69,5	12,0	82,7	20,5	94,2
2,0	48,0	6,3	70,1	12,6	83,8	21,1	94,5
2,1	52,0	6,6	70,2	12,9	84,3	21,6	95,1
2,1	52,8	7,0	71,8	13,5	85,0	21,8	95,3
2,2	51,1	7,0	72,0	13,7	85,5	22,0	95,4
2,3	50,7	7,1	72,3	13,8	85,4	22,3	95,6
2,4	52,9	7,2	72,0	13,9	85,4	22,5	96,0
2,6	54,8	7,2	72,0	14,5	86,7	23,0	96,5
2,8	55,6	7,3	71,9	14,7	86,6	23,2	96,6
2,8	55,7	7,3	72,6	14,9	87,1	23,5	96,9
2,9	54,9	7,6	73,4	15,1	87,2	24,0	97,4
3,0	56,2	7,8	74,7	15,4	88,0	24,4	97,7
3,0	56,6	8,0	74,6	15,5	88,0	24,4	97,7
3,2	57,2	8,1	74,6	15,7	88,4	25,0	98,3
3,2	57,2	8,1	74,7	16,3	89,0	25,4	98,7
3,5	58,4	8,2	75,0	16,3	89,2	26,0	99,1
3,7	59,2	8,3	75,4	16,4	89,2	26,4	99,5
3,7	59,7	8,4	74,7	16,4	89,2	26,9	100,0
3,7	60,6	8,8	76,1	16,5	89,5	27,9	100,8
4,1	61,3	8,9	76,5	16,6	89,5	28,0	101,0
4,1	62,0	8,9	76,8	17,2	90,3	28,6	101,4
4,2	62,4	9,1	77,1	17,2	90,4	28,8	101,5
4,4	63,2	9,3	76,9	17,3	90,4	29,9	102,3
4,5	62,2	9,4	78,2	17,5	90,3	30,9	103,1

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm	° C.
31,2	103,4	45,4	112,2	91,2	130,7	401,9	177,9
31,6	103,7	46,3	112,7	94,5	131,6	408,2	178,5
32,0	103,9	46,5	112,8	98,2	132,6	417,9	179,3
32,9	104,5	47,6	113,4	101,7	133,6	428,0	180,1
33,3	104,9	48,6	114,0	102,8	134,0	442,0	181,3
34,4	105,6	49,5	114,5	103,1	134,1	455,9	182,3
35,0	105,9	49,8	114,6	105,3	134,6	461,3	182,9
35,8	106,6	50,4	114,9	125,9	139,9	498,9	185,7
36,4	107,0	51,3	115,3	147,7	144,7	499,4	185,8
36,8	107,1	51,4	115,4	152,3	145,7	537,1	188,5
37,4	107,5	52,2	115,9	179,7	150,8	550,4	189,4
38,0	107,9	53,8	116,5	197,9	153,8	552,4	189,5
38,4	108,2	57,9	118,4	203,2	154,7	573,3	190,9
39,3	108,7	62,5	120,4	231,7	158,9	596,9	192,4
40,3	109,3	66,3	122,0	251,0	161,4	627,4	194,1
40,8	109,6	69,4	123,3	282,8	165,5	650,0	195,6
41,3	109,9	72,6	124,3	299,8	167,1	670,1	196,8
42,0	110,3	75,9	125,6	302,0	167,4	679,2	197,4
42,3	110,5	79,2	126,6	322,2	170,0	701,5	198,5
43,3	111,0	82,4	127,9	350,0	172,7	712,6	199,2
44,4	111,6	84,9	128,6	354,5	173,1	741,9	200,7
44,8	111,9	88,1	129,7	373,3	175,1	743,2	200,9

Das schon früher[1]) betonte Schwanken in den Beobachtungsresultaten veranlasste das Ausführen mehrerer Versuchsreihen. Daraus erklärt sich die sehr grosse Zahl von Beobachtungen. Auch die Konstruktion der Kurve hat deswegen grössere Schwierigkeiten geboten als sonst und musste dieselbe mehrfach wiederholt werden. Nichtsdestoweniger hat es nicht gelingen wollen, die Siedekurve des Acetophenons mit der gleichen Sicherheit und der gleichen Genauigkeit festzustellen, wie wir dieselbe für

[1]) Vgl. pag. 48 und pag. 51.

die anderen Stoffe glauben in Anspruch nehmen zu dürfen. Wir würden deshalb trotz der angewendeten Mühe noch eine neue Versuchsreihe angestellt haben, wenn nicht äussere, unüberwindbare Hindernisse das verboten hätten. Wir müssen uns also mit den gegebenen Resultaten begnügen, trotzdem wir sie, wie gesagt, zum Teil nicht als genügend sicher festgelegt betrachten können. Die endlichen Resultate unserer Beobachtungen geben wir so, wie wir sie zum Schluss festgelegt haben, als Spannkräfte nach mm geordnet in Tabelle 21, die nach ° C. geordneten Kochpunkte in Tabelle 22 wieder. Da anderweitige Spannkraftsmessungen für diesen Stoff, ausser den gelegentlichen Beobachtungen die von Wirkner, bei seinen Destillationsversuchen im Vacuum, angestellt hat, und die im allgemeinen mit genügender Annäherung in die Kurve hineinpassen, nicht vorliegen, so haben wir den unten mitzuteilenden Zahlen zunächst nichts hinzuzufügen.

Tabelle 21.

Dampfspannkraft des Acetophenon nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1,5	46,5	19	92,3	40	109,1	65	121,4
2	50,2	20	93,4	41	109,7	70	123,4
2,5	53,2	21	94,4	42	110,3	75	125,2
3	56,0	22	95,5	43	110,9	80	127,1
3,5	58,6	23	96,4	44	111,4	90	130,3
4	61,0	24	97,3	45	112,0	100	133,2
4,5	63,2	25	98,2	46	112,5	150	145,1
5	65,0	26	99,1	47	113,1	200	154,1
6	68,4	27	100,0	48	113,6	250	161,4
7	71,6	28	100,8	49	114,2	300	167,6
8	74,4	29	101,6	50	114,7	350	172,7
9	76,7	30	102,4	51	115,2	400	177,7
10	79,0	31	103,2	52	115,7	450	182,0
11	81,0	32	103,9	53	116,1	500	185,7
12	82,7	33	104,6	54	116,6	550	189,3
13	84,4	34	105,3	55	117,1	600	192,5
14	85,9	35	106,0	56	117,5	650	195,7
15	87,3	36	106,5	57	118,0	700	198,5
16	88,6	37	107,3	58	118,4	760	201,5
17	89,9	38	107,9	59	118,9		
18	91,2	39	108,5	60	119,3		

Tabelle 22.

Kochpunkte des Acetophenon nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
45	1,3	79	10,1	97	23,6	115	50,7
50	2,0	80	10,5	98	24,7	116	52,7
55	2,8	81	11,0	99	25,8	117	54,9
60	3,8	82	11,6	100	27,0	118	57,0
65	5,0	83	12,2	101	28,2	119	59,3
66	5,3	84	12,8	102	29,5	120	61,5
67	5,6	85	13,4	103	30,8	125	74,4
68	5,9	86	14,1	104	32,2	130	89,0
69	6,2	87	14,8	105	33,6	135	106,5
70	6,5	88	15,5	106	35,1	140	126,0
71	6,8	89	16,3	107	36,6	150	175,0
72	7,1	90	17,1	108	38,2	160	239,6
73	7,5	91	17,9	109	39,8	170	322,0
74	7,8	92	18,7	110	41,5	180	425,0
75	8,2	93	19,6	111	43,3	190	562,7
76	8,7	94	20,5	112	45,0	200	726,0
77	9,1	95	21,5	113	46,8		
78	9,6	96	22,5	114	48,7		

Methylbenzoat.

Mit dem im Vacuum destillirten, völlig farblosen Produkt wurde folgende Siedepunktsbestimmung vorgenommen.

Beim Druck von 735,2 mm red., gingen über von 100 ccm

10	cc	bei	196,4°	C.
15	„	„	196,6	„
20	„	„	196,7	„
30	„	„	196,8	„
50	„	„	196,8	„
70	„	„	196,9	„
80	„	„	197,0	„

Der aus der Siedekurve, unter Einfügung von 196,8° C. bei 735,2 mm, abgelesene Siedepunkt bei 760 mm ergab als

$$Sdp.\ \begin{matrix}0^0\\760\ \text{mm}\end{matrix} = 197{,}5^0\ \text{C.}$$

für Methylbenzoat.

Dieser Punkt differirt um 0,2° von dem nach der Kahlbaum'schen Tabelle berechneten.

Von anderen Forschern wurde gefunden:

Ramsay[1]) 196° C.

Kopp[2]) 198,5 (761 mm).

Die Beobachtungen geordnet und gesammelt wie sie zur Konstruktion der Kurve benutzt wurden bringt die folgende Tabelle 23.

---

[1]) Chem. Soc. Journ. Bd. 39, 1881, pag. 64.

[2]) Liebig, Annal. Bd. 94, 1855, pag. 307.

Tabelle 23.

Methylbenzoat.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
0,7	36,7	4,5	62,7	10,5	78,1	17,6	88,7
0,7	36,8	4,8	63,2	10,5	78,3	18,0	89,2
0,8	38,8	4,9	64,1	11,0	79,0	18,1	89,4
0,8	39,0	5,1	64,1	11,0	79,2	18,1	89,6
0,9	41,0	5,1	64,7	11,1	79,4	18,2	89,4
0,9	41,9	5,1	65,0	11,5	80,1	18,7	90,0
1,0	43,6	5,5	66,8	12,2	80,9	18,9	90,1
1,2	45,2	5,7	66,0	12,2	81,0	19,0	90,3
1,4	46,4	5,8	67,0	12,3	81,5	19,1	90,5
1,6	48,0	6,0	67,6	12,6	82,0	19,2	90,3
1,7	47,9	6,2	68,1	12,7	81,9	19,2	90,4
1,8	47,9	6,3	68,2	13,3	83,1	19,7	91,0
1,8	47,9	6,5	68,7	13,5	83,0	19,8	90,9
1,9	50,5	6,6	69,4	14,1	84,1	19,8	91,0
2,0	50,4	6,7	69,8	14,3	84,2	19,8	91,2
2,2	50,4	6,9	70,5	14,5	84,6	20,0	91,2
2,2	51,4	7,1	71,0	14,5	84,7	20,2	91,5
2,3	52,1	7,2	71,3	14,6	85,0	20,3	91,9
2,4	53,0	7,2	71,7	14,9	85,3	20,5	92,0
2,5	53,3	7,6	72,3	15,3	86,0	20,6	91,7
2,5	54,0	7,8	72,7	15,4	85,7	20,7	92,3
2,6	54,4	8,2	73,7	15,4	86,2	20,9	92,2
3,1	56,7	8,4	73,5	15,5	86,4	21,4	92,6
3,2	57,0	8,6	74,1	15,9	86,6	21,6	93,4
3,2	57,3	9,0	75,2	16,1	87,0	21,8	93,2
3,7	58,9	9,1	75,1	16,2	86,8	22,1	93,7
3,7	59,0	9,2	76,0	16,4	87,4	22,5	93,8
3,7	60,1	9,5	76,3	16,5	87,8	22,7	94,3
3,9	60,6	9,6	76,3	16,7	87,7	23,2	94,6
4,1	60,3	10,0	77,1	17,0	88,2	23,3	94,8
4,3	61,4	10,0	77,3	17,1	88,1	23,5	95,1
4,4	62,3	10,0	77,3	17,4	88,6	23,8	95,3
4,4	62,3	10,3	78,2	17,5	88,6	24,3	95,8

Tabelle 23 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
24,4	95,8	32,1	102,2	47,2	111,1	255,6	159,4
24,8	96,2	32,3	102,3	47,8	111,3	282,6	162,3
25,1	96,5	32,9	102,6	48,3	111,7	297,4	164,3
25,3	96,7	33,2	102,9	49,5	112,2	304,6	165,1
25,4	96,6	33,4	103,1	49,6	112,3	325,5	167,0
25,8	97,0	34,1	103,4	50,7	112,9	346,4	169,6
26,2	97,5	34,1	103,5	51,3	113,0	352,3	170,1
26,4	97,5	35,0	104,1	52,1	113,6	384,7	173,0
26,8	97,9	35,1	104,2	55,8	115,2	397,0	174,3
27,1	98,1	35,5	104,5	60,2	117,2	402,6	174,8
27,3	98,3	36,0	104,8	60,5	117,3	424,6	176,4
27,9	98,7	36,4	104,9	65,8	119,4	445,1	178,4
28,2	99,1	36,8	105,3	70,3	121,2	452,9	179,0
28,3	99,1	37,1	105,5	70,3	121,3	475,3	180,5
28,4	99,2	37,7	105,8	75,7	123,0	496,4	182,4
28,4	99,4	38,2	106,2	80,6	124,8	502,6	182,8
28,9	99,6	38,9	106,5	83,5	125,9	524,2	184,0
29,2	99,8	39,0	106,6	88,8	127,5	546,5	185,7
29,5	100,0	39,4	107,0	94,5	129,2	551,3	185,9
29,5	100,0	39,9	107,5	98,0	130,2	574,5	187,3
29,8	100,3	40,2	107,3	100,2	130,9	593,7	188,6
29,9	100,4	40,9	107,6	104,1	131,9	602,7	189,1
30,0	100,7	41,5	107,9	116,0	135,0	626,8	190,5
30,1	100,4	42,1	108,2	116,5	135,0	648,8	191,8
30,4	100,8	42,4	108,5	120,0	135,9	674,7	193,2
30,6	100,9	42,7	108,7	129,7	138,2	697,1	194,3
30,8	101,2	43,6	109,1	147,8	142,1	708,3	194,9
31,2	101,5	44,0	109,3	152,9	143,1	736,4	196,4
31,3	101,2	44,8	109,8	180,3	148,2	740,4	196,5
31,3	101,3	45,0	109,9	209,9	153,0		
31,7	101,8	46,1	110,5	225,2	155,1		
32,0	101,9	46,3	110,6	247,0	158,3		

Um den Einwand Dührings, den wir schon einleitend erwähnt haben und der besagte, dass erstens

unsere Beobachtungsmethoden nicht die wahren Siedepunkte, sondern abnorme Kochpunkte überhitzter Substanzen darstellten[1]), und der an anderer Stelle zweitens unsere graphische Methode bemängelte[2]), zu widerlegen, haben wir zunächst aus den durch direkte Destillation gewonnenen Zahlen, wie sie uns der erste Apparat liefert, eine Kurve konstruiert. Alsdann in diese Kurve die im zweiten Apparat, am Rückflusskühler, für das gleiche Druckintervall festgelegten Siedepunkte eingetragen. Der Massstab der gezeichneten Kurve war 1 cm für 1 mm Druck und 1° C; dies gestattete noch 0,01° zu schätzen. Die nachfolgende Tabelle 24 bringt die auf diese Weise abgelesenen Differenzen, zwischen der aus der ersten Beobachtungsreihe konstruirten Kurve und den nachträglich in dieselbe eingetragenen Punkten der zweiten, im andern Apparat ausgeführten Beobachtungsreihe. Die Geringfügigkeit der Differenzen widerlegt die Einwände Dührings vollkommen und zeigt zur Evidenz, dass sachliche Gründe gegen unsere Beobachtungs- und Interpolationsmethoden nicht vorliegen.[3])

Bei der Konstruktion der endgültigen Kurve wurden natürlich die oben mitgeteilten Zahlen mit in Betracht gezogen.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 27, 1894, pag. 3033.
[2]) Ebenda, Bd. 27, 1894, pag. 3030.
[3]) Vergl. Kahlbaum, ebenda, Bd. 28, 1895, pag. 1677.

Tabelle 24.

Methylbenzoat.

Druck	Temp. beobachtet	Temp. abgelesen	Differenz
mm.	° C.	° C.	° C.
20,0	91,2	91,45	0,25
20,3	91,9	91,74	—0,16
20,7	92,3	92,18	—0,12
20,9	92,2	92,38	0,18
21,4	92,6	92,90	0,30
21,8	93,2	93,30	0,10
23,2	94,6	94,70	0,10
23,8	95,3	95,29	—0,01
24,3	95,8	95,70	—0,10
24,8	96,2	96,10	—0,10
25,1	96,5	96,39	—0,11
25,3	96,7	96,54	—0,16
25,8	97,0	96,98	—0,02
26,2	97,5	97,32	—0,18
26,8	97,9	97,83	—0,07
27,3	98,3	98,24	—0,06
27,9	98,7	98,72	0,02
28,4	99,2	99,14	—0,06
28,9	99,6	99,53	—0,07
29,5	100,0	100,10	0,10
29,9	100,4	100,30	—0,10
		Mittlere Diff.	0,13

Tabellen 25 und 26 bringen wie gewohnt die abgelesenen Werte, einmal die Spannkräfte nach mm und dann die Kochpunkte nach ° C. geordnet.

Tabelle 25.

Dampfspannkraft des Methylbenzoat nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1	43,0	18	89,3	39	106,6	60	117,1
1,5	47,25	19	90,5	40	107,2	65	119,1
2	50,7	20	91,6	41	107,8	70	121,1
2,5	53,6	21	92,6	42	108,35	75	122,9
3	56,1	22	93,55	43	108,9	80	124,6
3,5	58,4	23	94,5	44	109,45	90	127,9
4	60,6	24	95,4	45	110,0	100	130,8
4,5	62,6	25	96,3	46	110,5	150	142,5
5	64,4	26	97,2	47	111,0	200	151,4
6	67,75	27	98,05	48	111,55	250	158,6
7	70,6	28	98,9	49	112,0	300	164,8
8	73,1	29	99,7	50	112,6	350	169,9
9	75,3	30	100,5	51	113,05	400	174,7
10	77,3	31	101,3	52	113,5	450	178,8
11	79,1	32	102,0	53	114,0	500	182,4
12	80,8	33	102,8	54	114,45	550	185,9
13	82,45	34	103,4	55	114,9	600	188,9
14	83,95	35	104,1	56	115,35	650	192,0
15	85,5	36	104,75	57	115,8	700	194,5
16	86,8	37	105,4	58	116,2	760	197,5
17	88,1	38	106,0	59	116,65		

Tabelle 26.

Kochpunkte des Methylbenzoat nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
40,0	0,7	76	9,3	92	20,4	108	41,5
45	1,2	77	9,9	93	21,4	109	43,3
50	1,9	78	10,4	94	22,4	110	45,1
55	2,8	79	10,9	95	23,5	111	47,1
60	4,9	80	11,5	96	24,7	112	49,0
65	5,2	81	12,1	97	25,7	113	51,0
66	5,4	82	12,7	98	26,9	114	53,1
67	5,7	83	13,4	99	28,1	115	55,3
68	6,1	84	14,1	100	29,3	120	66,8
69	6,4	85	14,8	101	30,6	130	97,3
70	6,8	86	15,4	102	31,9	140	137,7
71	7,1	87	16,2	103	33,3	150	190,8
72	7,5	88	16,9	104	34,8	160	261,0
73	8,0	89	17,7	105	36,4	170	350,5
74	8,4	90	18,6	106	38,0	180	467,0
75	8,9	91	19,5	107	39,7	190	617,0

Da andere Beobachtungen für die Tension des Methylbenzoats nicht vorliegen, so ist den oben gegebenen Zahlen zunächst nichts hinzuzufügen. Da jedoch Herr Dr. von Wirkner die Säure untersucht hat, wird es von Interesse sein, dieselbe mit dem Methylester zu vergleichen; das geschehe in der folgenden kleinen Tabelle.

Druck	Benzoësäure	Methylbenzoat	Diff.
mm.	*Sdp.* ° C.	*Sdp.* ° C.	
760	249,0	197,5	51,5
500	233,8	182,4	51,4
250	211,5	158,6	52,9
50	167,2	112,6	54,6
25	151,4	96,3	55,1
10	132,5	77,3	55,3

Wenn bei der grossen Differenz, die zwischen den Siedepunkten des Esters und der Säure statthat, auch nicht ein sehr grosser Wert auf den Vergleich gelegt werden kann, zumal die Differenz nicht ganz regelmässig verläuft, andere Vergleichspunkte würden noch grössere Abweichungen zeigen, so lässt sich doch nicht verkennen, dass in diesem Falle die Siedepunktsdifferenz mit sinkendem Drucke wächst, wenn auch das Abweichen der Kurven von einander kein grosses ist. Der unregelmässige Gang der Differenzen dürfte zum grösseren Teil der Säure zur Last fallen, denn, wie wir in der Einleitung sagten, haben wir in dieser Arbeit, den höheren Drucken, man sieht das ohne weiteres an der Zahl der beobachteten Punkte, eine grössere Aufmerksamkeit zugewendet, als es in den früheren Arbeiten, die unter Kahlbaums Leitung ausgeführt wurden, geschehen ist.

Benzoylchlorid.

Frühere Versuche, die Kahlbaum in Gemeinschaft mit P. Schröter angestellt hatte, hatten nachgewiesen, dass Untersuchungen mit dem Benzoylchlorid, trotz seiner unerfreulichen Empfindlichkeit gegen jede Feuchtigkeit, sehr wohl ausgeführt werden können, wenn nur auf vollkommene Trockenheit des Apparates Bedacht genommen wird. Die Pumpe arbeitet dann ganz regelmässig, das Fallrohr wird in keiner Weise verschmiert, so dass sich also die Pumpe auch für die Destillation äusserst difficiler Stoffe eignet. Um die beiden angewandten Apparate ganz trocken zu erhalten, wurden dieselben mehrfach ausgepumpt und dann mit trockener Kohlensäure gefüllt. In diese Apparate wurde die direkt von Kahlbaum bezogene Substanz vermittelst eines fein ausgezogenen Röhrentrichters, dessen Rohr bis auf den Boden der Apparate

reichte und der oben mittelst Zapfen und Chlorcalciumrohr verschlossen wurde, gefüllt. Der Röhrentrichter selbst wurde den Apparaten mittelst eines Caoutchouczapfens fest eingepasst. Von einer Destillation im Vacuum, wie sie sonst für die Reinigung der anderen Stoffe stets angewandt wurde, wurde in diesem Falle abgesehen, weil mehrfache Manipulationen stets auch ein Berühren mit Luft voraussetzen, dadurch aber wäre die Reinigung mittelst der Destillation im Vacuum wieder illusorisch geworden. Nachdem die Substanz eingefüllt war, wurde sie zunächst unter Anwendung der Wasserluftpumpe eine Zeit lang leicht abgedunstet, um etwaige, dennoch aufgetretene Zersetzungsprodukte zu entfernen; dann erst wurde mit der Ausführung der Bestimmungen begonnen.

Das bezogene Präparat, das also diesmal direkt benutzt wurde, zeigte an einer zurückbehaltenen Probe folgenden Siedepunkt.

Es gingen über, von 50 ccm beim Druck von 742,4 mm korr.:

5	cc	bei	195,8° C.
10	„	„	195,8 „
15	„	„	196,0 „
20	„	„	196,2 „
25	„	„	196,4 „
30	„	„	196,6 „
35	„	„	196,7 „
40	„	„	196,8 „

Nach der Tabelle von Kahlbaum berechnet sich hieraus der Siedepunkt zu 196,9° C. Nach Ausführung der ganzen Beobachtungsreihe wurden im zweiten Apparat, am Rückflusskühler beim Druck von 743,5 mm und 746,4 mm korr., zwei Beobachtungen gemacht, die beide nach Kahlbaums Tabelle entsprechend korrigirt 196,8° C. ergaben. Der Siedepunkt hatte sich also so gut wie nicht verändert. Aus der Kurve ergab sich der

$Sdp.\ \frac{0^0}{760\ mm} = 197{,}1^0$ C. des Benzoylchlorids.

Von anderer Seite wurde beobachtet:

Kopp[1])	198—198,3
Schall[2])	197,4
Kahlbaum[3])	197,3

Die Beobachtungen gesammelt und geordnet, wie sie zur Konstruktion der Kurve benutzt wurden, bringt Tabelle 26.

---

[1]) Liebig, Annal. Bd. 94, 1855, pag. 307.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. Bd. 17, 1884, pag. 2203. Schall giebt den Siedepunkt zu 196,1° C. an, bemerkt aber an einer anderen Stelle seiner Arbeit, dass er unter einem Barometerdruck von durchschnittlich 725 mm beobachtet habe (a. a. O. pag. 2202). Wir haben deshalb die Angabe auf 760 mm umgerechnet.

[3]) In den nicht veröffentlichten Vorversuchen mit P. Schröter.

Tabelle 27.

Benzoylchlorid.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
0,7	34,8	6,7	65,5	19,5	87,8	28,8	96,2
0,8	34,9	6,7	66,6	20,0	88,2	29,0	96,4
1,1	40,6	6,9	67,0	20,3	88,5	29,4	96,4
1,1	41,5	7,3	67,5	20,4	88,6	29,6	96,8
1,2	41,4	7,8	68,7	20,7	88,9	29,9	97,0
1,3	44,0	8,1	69,8	21,2	89,4	30,1	97,2
1,6	42,8	8,7	71,3	21,2	89,5	30,5	97,5
1,6	43,5	8,8	71,3	21,3	89,5	30,8	97,6
1,8	46,7	9,3	72,6	21,8	90,1	30,9	97,8
1,9	46,6	10,3	74,3	21,8	90,2	31,2	98,0
2,3	48,0	10,7	75,1	21,9	90,1	31,3	98,1
2,3	48,6	11,0	75,7	22,4	90,7	31,4	98,3
2,4	48,7	11,9	77,3	22,5	90,7	31,9	98,5
2,6	50,3	12,3	78,3	22,5	90,9	32,0	98,6
2,6	50,4	13,1	79,3	23,2	91,4	32,4	98,9
2,8	50,0	13,4	79,9	23,4	91,6	32,5	99,1
3,0	51,8	13,4	80,0	23,9	92,1	32,5	99,2
3,0	52,3	14,1	81,1	24,3	92,3	33,3	99,5
3,2	52,6	14,2	81,3	24,5	92,7	33,4	99,6
3,4	53,7	14,9	82,1	24,6	92,7	33,6	99,9
3,6	54,2	14,9	82,2	25,1	93,0	33,7	99,8
3,9	56,0	15,0	82,0	25,5	93,6	33,9	100,2
4,1	57,9	15,8	83,1	25,5	93,9	34,0	100,0
4,2	58,1	16,9	84,4	26,3	94,1	34,4	100,3
4,3	57,7	17,5	85,5	26,4	94,3	34,5	100,4
4,6	59,2	17,6	85,4	26,5	94,6	34,7	100,4
4,9	59,6	17,9	86,0	27,0	94,7	34,9	100,6
5,4	61,5	18,1	86,1	27,0	94,8	35,1	100,8
5,8	62,3	18,1	86,2	27,4	95,0	35,6	101,2
6,0	63,9	18,5	86,4	27,6	95,3	35,7	101,1
6,1	63,8	18,6	87,0	27,8	95,5	35,7	101,2
6,2	64,2	18,9	87,0	27,9	95,4	36,5	101,7
6,5	65,2	19,4	87,5	28,3	95,7	37,2	102,1
6,6	65,8	19,4	87,7	28,3	95,9	37,5	102,3

Tabelle 27 (Fortsetzung).

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
37,6	102,4	61,6	114,7	195,7	148,3	419,7	174,3
37,9	102,6	64,5	116,0	198,1	148,7	429,8	175,1
38,5	103,1	67,2	117,0	198,2	148,7	440,3	176,0
38,6	103,1	68,1	117,4	202,0	149,3	449,9	176,9
39,3	103,5	71,4	118,7	204,1	149,6	460,7	177,8
39,7	103,7	74,2	119,6	209,4	150,5	470,1	178,5
40,2	104,0	74,4	119,7	218,4	151,9	481,0	179,4
40,6	104,3	77,6	120,8	220,9	152,1	490,0	180,0
40,9	104,4	80,2	121,7	228,1	153,3	500,2	180,9
41,2	104,6	80,3	121,8	243,5	155,1	501,8	181,1
42,0	105,1	83,3	122,8	250,5	156,2	509,4	181,4
42,8	105,5	86,6	122,8	252,6	156,6	520,9	182,5
42,9	105,6	86,7	123,9	260,6	157,6	535,0	183,6
43,0	105,8	89,4	124,8	260,9	157,5	540,8	184,0
43,9	106,1	92,4	125,7	268,7	158,6	550,9	184,6
44,1	106,3	93,7	126,0	270,4	158,7	560,9	185,2
44,6	106,6	95,3	126,6	271,6	159,0	571,8	186,1
45,6	107,1	98,3	127,5	280,9	160,3	579,9	186,5
46,0	107,3	98,8	127,6	291,3	161,5	590,2	187,3
46,7	107,7	101,4	128,2	299,9	162,5	600,6	187,8
46,9	107,8	105,3	129,4	301,2	162,5	610,5	188,6
47,7	108,3	125,2	134,5	316,0	164,2	621,7	189,1
48,1	108,4	128,7	135,1	322,2	165,0	630,0	189,8
48,9	108,9	131,3	136,0	322,8	165,1	641,2	190,4
49,6	109,1	132,6	136,1	329,8	165,8	649,9	191,0
50,2	109,5	139,6	137,7	340,4	166,8	662,6	191,6
50,8	109,8	141,7	138,0	342,2	167,1	669,8	192,1
52,4	110,5	142,2	138,2	349,6	167,8	683,9	192,8
53,5	111,0	149,6	139,8	350,6	167,8	689,9	193,3
53,7	111,1	150,2	139,9	359,7	168,7	701,9	193,8
54,1	111,6	160,7	142,0	369,8	169,8	708,9	194,3
54,4	111,5	168,5	143,5	380,1	170,7	721,8	194,9
54,9	111,7	178,6	145,3	389,8	171,6	729,6	195,4
56,8	112,6	191,4	147,6	399,7	172,5	743,5	196,2
57,7	113,1	192,8	147,7	402,8	172,9	746,4	196,3
61,2	114,6	193,6	148,0	409,9	173,4		

Auch in diesem Falle haben wir wieder zur Prüfung der Zuverlässigkeit unserer Methoden und Beobachtungen die Versuche mit der Quecksilberpumpe auf höhere Drucke ausgedehnt und zwar bis auf etwa 45 mm; die mit der Wasserpumpe wurden bis 17 mm herab angestellt. Es lagen also für das Intervall 17—45 mm zwei verschiedene, in verschiedenen Apparaten ausgeführte vollständige Beobachtungsreihen vor. Der Vergleich wurde in der Weise ausgeführt, dass zuerst aus den mittelst direkter Destillation gewonnenen Zahlen an der Quecksilberpumpe die Kurve in dem gewohnten Massstab ausgeführt wurde. In diese wurden die mittelst der Wasserpumpe am Rückflusskühler gewonnenen Werte eingetragen, und die Differenz der beobachteten von den abgelesenen Temperaturen notirt. Die folgende Tabelle 28 giebt darüber Bericht. Auch hier zeigt sich wieder, als vortrefflicher Beweis zu Gunsten der von uns angewandten Methoden, das vollständige Zusammenfallen beider Kurven, denn die mittlere Differenz beträgt nur 0,06° C.

Der Tabelle 28 lassen wir dann in Tabelle 29 die aus der Kurve abgelesenen Dampfspannkräfte des Benzoylchlorids nach mm geordnet, und in Tabelle 30 die Kochpunkte nach °C geordnet, folgen.

Tabelle 28.

Benzoylchlorid.

Druck	Temp. beob.	Temp. abgel.	Diff.	Druck	Temp. beob.	Temp. abgel.	Diff.
mm.	° C.	° C.		mm.	° C.	° C.	
17,6	85,4	85,62	0,22	29,0	96,4	96,31	—0,09
17,9	86,0	86,0	0,0	29,6	96,8	96,77	—0,03
18,1	86,2	86,21	0,01	29,9	97,0	97,01	0,01
18,5	86,4	86,69	0,29	30,1	97,2	97,21	0,01
18,9	87,0	87,15	0,15	30,8	97,6	97,69	0,09
19,4	87,5	87,70	0,20	30,9	97,8	97,78	—0,02
19,5	87,8	87,80	0,0	31,2	98,0	97,99	—0,01
20,0	88,2	88,31	0,11	31,9	98,5	98,50	0,0
20,4	88,6	88,71	0,11	32,0	98,6	98,57	—0,03
20,7	88,9	89,02	0,12	32,5	99,1	98,94	—0,16
21,2	89,4	89,53	0,13	33,3	99,5	99,51	0,01
21,2	89,5	89,53	0,03	33,6	99,9	99,72	—0,18
21,8	90,1	90,12	0,02	34,0	100,0	100,00	0,0
21,9	90,1	90,21	0,11	34,5	100,4	100,34	—0,06
22,4	90,7	90,70	0,0	34,9	100,6	100,60	0,0
22,5	90,7	90,79	0,09	35,1	100,8	100,74	—0,06
23,2	91,4	91,40	0,0	35,7	101,2	101,21	0,01
23,9	92,1	92,05	—0,05	36,5	101,7	101,68	—0,02
24,3	92,3	92,40	0,1	37,2	102,1	102,12	0,02
24,6	92,7	92,70	0,0	37,9	102,6	102,58	—0,02
25,1	93,0	93,10	0,1	38,5	103,1	102,98	—0,12
25,5	93,6	93,50	—0,1	38,6	103,1	103,10	0,0
26,3	94,1	94,15	0,05	39,3	103,5	103,49	—0,01
27,0	94,7	94,73	0,03	40,2	104,0	104,03	0,03
27,0	94,8	94,73	—0,05	40,6	104,3	104,28	—0,02
27,8	95,5	95,38	—0,12	41,2	104,6	104,64	0,04
27,9	95,4	95,45	0,05	42,0	105,1	105,12	0,02
28,3	95,9	95,75	—0,15	42,8	105,5	105,50	0,0
28,8	96,2	96,18	—0,02			Mittl. Diff.	0,06

Tabelle 29.

Dampfspannkraft des Benzoylchlorids nach mm geordnet.

Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.
mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.
1	38,6	18	86,0	39	103,3	60	114,0
1,5	43,3	19	87,2	40	103,9	65	116,1
2	46,8	20	88,2	41	104,5	70	118,1
2,5	49,6	21	89,3	42	105,1	75	119,9
3	52,1	22	90,2	43	105,6	80	121,7
3,5	54,5	23	91,2	44	106,2	90	124,9
4	56,7	24	92,1	45	106,7	100	128,0
4,5	58,7	25	93,1	46	107,3	150	139,7
5	60,5	26	93,9	47	107,8	200	148,9
6	63,8	27	94,8	48	108,3	250	156,2
7	66,8	28	95,6	49	108,9	300	162,5
8	69,4	29	96,3	50	109,4	350	167,7
9	71,7	30	97,2	51	110,9	400	172,7
10	73,8	31	97,9	52	110,3	450	177,0
11	75,7	32	98,6	53	110,8	500	180,9
12	77,5	33	99,4	54	111,3	550	184,5
13	79,1	34	100,1	55	111,8	600	187,8
14	80,7	35	100,7	56	112,2	650	191,0
15	82,1	36	101,4	57	112,7	700	193,8
16	83,4	37	102,1	58	113,2	760	197,1
17	84,7	38	102,1	59	113,6		

Tabelle 30.

Kochpunkte des Benzoylchlorids nach ° C. geordnet.

Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.	° C.	mm.
40	1,1	74	10,1	92	23,8	110	51,3
45	1,7	75	10,6	93	24,9	111	53,4
50	2,6	76	11,5	94	26,1	112	55,5
55	3,6	77	11,7	95	27,2	113	57,6
60	4,8	78	12,3	96	28,5	114	59,9
61	5,1	79	12,9	97	29,8	115	62,5
62	5,4	80	13,6	98	31,1	120	75,1
63	5,7	81	14,2	99	32,5	125	90,0
64	6,0	82	15,0	100	33,9	130	107,0
65	6,4	83	15,7	101	35,4	140	151,4
66	6,7	84	16,4	102	36,9	150	207,0
67	7,1	85	17,2	103	38,5	160	280,0
68	7,3	86	18,0	104	40,1	170	370,5
69	7,8	87	18,8	105	41,9	180	488,0
70	8,2	88	19,8	106	43,7	190	632,5
71	8,6	89	20,8	107	45,5		
72	9,1	90	21,7	108	47,3		
73	9,6	91	22,8	109	49,3		

Da bisher eine Spannkraftskurve des Benzoylchlorids nicht bestimmt worden ist, so ist diesen Zahlen zunächst nichts hinzuzufügen.

Wie wir in den einleitenden Worten dieses Teiles unserer Arbeit gesagt haben, ist dieselbe unternommen worden, die Geltung einer von Schröder aufgestellten Siedepunktsregelmässigkeit für den Gesamt-Verlauf der Siedekurve zu prüfen.

Schröder's Regel lautet: Die einander entsprechenden Ketone, Methylester und Chloranhydride zeigen den gleichen Siedepunkt, das heisst, die Gruppen $COCH_3$, $COOCH_3$ und COCl haben den gleichen Einfluss auf den Siedepunkt.

Wir haben schon nachgewiesen, dass diese Regel für die $COCH_3$-Gruppe bei den von uns gewählten Stoffen keine absolute Gültigkeit hat; dass dagegen in der That die Siedepunkte des Methylesters und des Chloranhydrides sehr nahe zusammenfallen. Prüfen wir nun, in welcher Weise sich die Änderung des Druckes auf das Verhalten der Siedepunkte zu einander geltend macht. Das geschehe mit Hülfe der folgenden Tabelle 31.

Tabelle 31.

Druck	Aceto-phenon	Diff.	Benzoyl-chlorid	Diff.	Methyl-benzoat	Diff.	Aceto-phenon
mm.	° C.		° C.		° C.		° C.
760	201,5	4,4	197,1	0,4	197,5	4,0	201,5
600	192,5	4,7	187,8	1,1	188,9	3,6	192,5
400	177,7	5,0	172,7	2,0	174,7	3,0	177,7
200	154,1	5,2	148,9	2,5	151,4	2,7	154,1
100	133,2	5,2	128,0	2,8	130,8	2,4	133,2
50	114,7	5,3	109,4	3,2	112,6	2,3	114,7
25	98,2	5,1	93,1	3,2	96,3	1,9	98,2
10	79,0	5,2	73,8	3,5	77,3	1,7	79,0

Auf den ersten Blick zeigen diese Zahlen, dass die Schröder'sche Regel für wechselnde Drucke nicht stichhaltig ist.

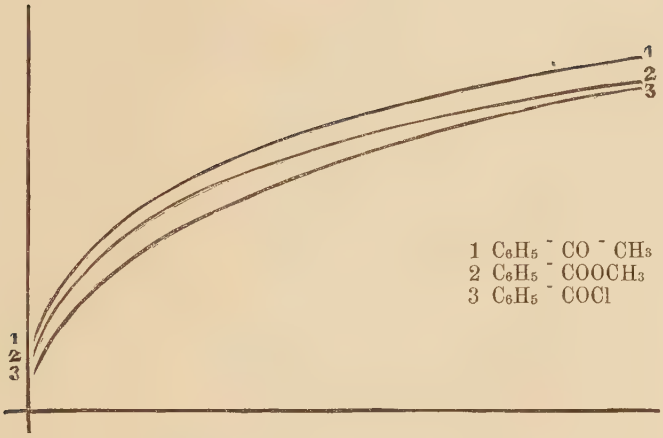
Zwar verlaufen die Siedekurven des Ketons und des Chloranhydrides nahezu parallel, das heisst, der Siedepunkt wird in gleicher Weise und um nahezu den gleichen Betrag verändert, ob eine CH_3 Gruppe oder ein Cl in der Molekel vorhanden ist,

$$C_6H_5.CO—CH_3 \qquad C_6H_5.CO—Cl$$

gleichgültig bei welchem Druck beobachtet wird. Dagegen gehen die Siedekurven des gemischten Esters und des Chloranhydrides mit sinkendem Druck deutlich aus-

einander. Während bei 760 mm der Eintritt des $COOCH_3$ und des COCl in den Benzolrest C_6H_5 den Siedepunkt fast in ganz gleicher Weise beeinflusst, nämlich nur um 0,4° differirend, wächst bei 10 mm der Unterschied auf 3,5°. Das Umgekehrte findet zwischen dem Methylbenzoat und dem Keton statt; hier nähern sich die Kurven bei sinkendem Drucke deutlich. Bei 760 mm beträgt die Differenz 4,0°, bei 10 mm nur noch 1,7°. Bei einer Fortsetzung der Kurven würde also diejenige des Methylbenzoats, sowohl die des Benzoylchlorids als auch die des Acetophenons schneiden, und zwar die des Benzoylchlorids bei einem Drucke über 760 mm, und unter 10 mm die des Acetophenons. In der That haben unsere Beobachtungen auch ergeben, dass ein solches Durchschneiden zwischen Methylbenzoat und Acetophenon stattfindet. Denn während das Acetophenon bei 760 mm nur 4,0° höher siedet als der Ester, haben wir gefunden bei 2 mm, Acetophenon 50,2°, Methylbenzoat 50,7, also 0,5° niederer. Bei 1,5 mm Acetophenon 46,5, der Ester 47,2° C., also auch hier das Keton 0,7 niederer.

Wir haben diese Zahlen in die vergleichende Tabelle jedoch nicht aufgenommen, weil wir uns unserer Zahlen für Acetophenon, bei niederen Drucken besonders, nicht genügend sicher fühlten. Ein Vergleich derselben mit dem Methylester einerseits, mit dem Chloranhydrid anderseits, lässt vielmehr vermuten, dass die Zahlen zu niedrig gefunden sind, dass demnach der Schnittpunkt der Kurven thatsächlich tiefer liegt als er von uns gefunden wurde. An dem Gesamt-Resultat, das wir unten durch die kleine Kurventafel in graphischer Darstellung geben, ändert das natürlich nichts.



Die obige Kurventafel und der Vergleich der Siedepunktsdifferenzen dieser drei Stoffe bei den verschiedenen Drucken giebt also wiederum einen Beweis für die geringe Bedeutung, die wenigstens einem Teile der bisher beobachteten Siedepunktsregelmässigkeiten zukommt, denn, wir wiederholen es, solchen Regelmässigkeiten könnte nur ein Wert zukommen, wenn sie in dem ganzen Verlauf der Siedekurven zum Ausdruck gelangten; so wie, wie wir hier sahen, dies nicht der Fall ist, lohnt ein Aufsuchen derselben die aufgewandte Arbeit nicht.

Mit diesen Betrachtungen hätten wir zunächst das, was über das Verhalten der Siedekurven der 3 Stoffe zu einander zu sagen ist, abgeschlossen. Vergleichen wir nun dieselben mit den Anilinderivaten, offenbar haben wir es ja hier auch mit verwandten Stoffen zu thun, denn alle sind ja Benzolderivate.

Während bisher, innerhalb der inne gehaltenen Beobachtungsgrenzen, mit Sicherheit ein Durchschneiden der Kurven des Ketons, des Esters und des Chloranhydrides unter sich nicht festgestellt werden konnte und bei den Anilinen ein Durchschneiden nur beim Äthyl- und

Äthylmethylanilin stattfindet, wobei jedoch in Betracht zu ziehen ist, dass wir über die Reinheit des letzteren Präparates nicht vollkommen sicher sind, findet beim Vergleich der Kurven der Aniline mit denjenigen der anderen Stoffe, ein öfteres Durchschneiden statt. Zunächst das Monomethylanilin; dasselbe schneidet das Benzoylchlorid bei 240 mm, das Methylbenzoat bei 49 mm, das Acetophenon bei 10,5 mm, und zwar in der Weise, dass gegenüber dem Methylanilin das Benzoylchlorid bei 760 mm 2,3° höher, bei 2,5 mm 8,2° niederer, das Methylbenzoat bei 760 mm 2,7° höher, bei 2,5 mm 4,2° niederer, das Acetophenon bei 760 mm 6,7° höher, bei 2,5 mm 4,6° niederer siedet.

Weiter durchschneiden sich noch Benzoylchlorid und Dimethylanilin bei 7,5 mm Druck und siedet das Benzoylchlorid bei 760 mm um 4° höher, bei 2,5 mm dagegen um 2° tiefer.

Es könnte nach den eben mitgeteilten Resultaten fast den Anschein haben, als wenn ein Schneiden der Siedekurven doch nur bei weniger verwandten Stoffen statt hätte. Dieser Anschauung möchten wir jedoch von vornherein und ausdrücklich entgegentreten. Wir haben bei den Anilinderivaten sowohl als bei den drei anderen untersuchten Stoffen darauf aufmerksam gemacht, wie die verschiedenen Siedekurven mit wachsendem Druck bald sich nähern, bald auseinander gehen. Beides involvirt mit Sicherheit, besonders wenn die Annäherung oder Entfernung einen höheren Betrag annimmt, dass sich solche Kurven irgendwo einmal durchschneiden müssen, und rein zufällig ist es, dass solches sich Durchkreuzen nicht innerhalb der von uns gewählten Beobachtungsgrenzen stattfindet. Der genannte Schluss, dass ein Kreuzen nur für chemisch wenig verwandte Stoffe stattfinden könne, ist zweifellos unrichtig.

III. Teil.

Wir haben es bereits in der Einleitung ausgesprochen, dass neben der Festlegung der Siedekurven überhaupt, wir uns in dieser Arbeit die Aufgabe gestellt hatten, eine Kritik an den bisher aufgestellten Siedepunktsregelmässigkeiten zu üben; das geschehe in dem Folgenden.

Zunächst ist es offenbar bei allem Aufsuchen von Siedepunktsregelmässigkeiten stillschweigende Voraussetzung gewesen, dass die für einen bestimmten Druck, den von 760 mm, gefundenen Regelmässigkeiten, auch für alle anderen Drucke Gültigkeit haben; mit anderen Worten, dass die Volta-Dalton'sche Regel, nach welcher für alle Stoffe bei gleichen Druckabnahmen auch die gleiche Abnahme der Siedetemperaturen statt hat, in Geltung sei. In ihrer allgemeinsten Form ist diese Regel ja längst schon (1818) durch Ure[1]) als unrichtig erwiesen worden; dennoch hat sie sich immer noch gehalten, und Kahlbaum's erste Arbeit auf diesem Gebiete, aus dem Jahre 1884, war gerade zum Zweck einer weitgehenden Prüfung dieser Regel unternommen worden. Die Regel ist denn von ihm auch als durchaus unrichtig erwiesen worden. Wenn man also dieselbe auch in ihrer allgemeinsten Form als falsch ansah, so hat sie doch eine gewisse Geltung behalten, so lange es sich um den Vergleich chemisch verwandter Stoffe, besonders homologer Reihen, handelte. Unterstützt wurde diese Anschauung durch die unrichtigen Resultate von Landolt[2]) und von C. G. Schmidt,[3])

[1]) Phil. Trans. 1818. P. 1, pag. 338.

[2]) Liebig's Annal. Chem. Suppl. Bd. 6, 1868, pag. 129.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 7, 1891, pag. 433.

von denen Landolt glaubte, dass das Dalton'sche Gesetz bei den Gliedern der Ameisensäurereihe für hohe Drucke, von 560—1160 mm wenigstens sich bewahrheite, während Schmidt, pag. 466 der citirten Arbeit, sogar behauptete, „dass die Dalton'sche Regel in aller Strenge für diese homologe Reihe (Ameisensäurereihe) gültig sei", und ausdrücklich die Wahrscheinlichkeit der Geltung auch für die homologe Reihe der fetten Alkohole aussprach.

Eingehende Untersuchungen über die Siedekurven lagen, mit Ausnahme etwa von Regnault's Arbeiten, nicht vor, und erst Kahlbaum hat in seiner schon genannten ersten Arbeit für eine grosse Reihe von Stoffen die Siedekurven von 50 mm abwärts in Annäherungswerten bestimmt. So mangelte es denn an experimentellen Daten, und die Folge war ein etwas unklarer Begriff über den Verlauf der Siedekurven.

Bei allen den vielen Arbeiten über Siedepunktsregelmässigkeiten, die wir sämtlich zu dem Zwecke besonders durchgesehen haben,[1]) fehlen demnach auch irgend welche Angaben über die Beziehung zwischen Siedepunkt und Druck; stillschweigend wird eben doch die Gültigkeit der Volta-Dalton'schen Regel angenommen, um so mehr als man ja Siedepunktsregelmässigkeiten, nach Lage der Sache, nur bei verwandten Stoffen aufsuchte. Einzig Kopp, der ja den Siedepunkt direkt als eine Funktion des Druckes erklärt, macht davon eine Ausnahme.[2]) Er bespricht die

[1]) Wir geben an dieser Stelle die Litteraturangaben nicht, da sich dieselben recht vollständig in den genannten Schriften von Marckwald und von Nernst und Hesse finden.

[2]) Liebig's Annal. Chem., Bd. 50, 1844, pag. 71. — Über den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und einigen physikalischen Eigenschaften bei flüssigen Verbindungen, § 44. — Und — ebenda, Bd. 96, 1855, pag. 1. — Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen, in besonderem in § 18, wo er ausdrücklich sagt, dass das Dalton'sche Gesetz keineswegs richtig sei.

Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck und meint dabei, dass sich das nicht genaue Übereinstimmen der Abstände der Siedepunkte, bei gleichen Differenzen der chemischen Zusammensetzung, daraus erkläre. Auch W. Marckwald, a. a. O., pag. 48, der die verschiedenen Gesetze, die zur Berechnung der Siedepunkte aufgestellt worden sind, bespricht, zieht nicht mit Strenge den Schluss, den er über den absoluten Wert der aufgestellten Siedepunktsregelmässigkeiten hätte ziehen müssen. Dagegen spricht sich Nernst deutlich aus, indem er am Schlusse seiner Zusammenstellung sagt:

„Hier sei noch ausdrücklich betont, dass es sich hier überall nur um Regelmässigkeiten, die mit einer Genauigkeit von einigen Graden zuzutreffen pflegen, und nirgends um ein strenges Naturgesetz handelt. Offenbar hat der blosse Vergleich der Siedepunkte, die ja nur so zu sagen zufällig herausgegriffene Punkte der gesamten Siedekurve bedeuten, auf hohen wissenschaftlichen Wert kaum Anspruch zu erheben.“ a. a. O., pag. 64.

Aus den von uns in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Daten, wie aus den Arbeiten von Kahlbaum über die homologen fetten Säuren, und von diesem und v. Wirkner über den Äthylalkohol, Benzol und Benzolderivate, geht in der That deutlich hervor, dass den aufgestellten Regelmässigkeiten, wenigstens in der Form wie das bis heute geschehen ist, nur ein sehr geringer Wert zukommt. Es mögen ja in einzelnen Fällen einzelne Siedekurven, wie das z. B. für das Anilin und Methylanilin nachgewiesen wurde, parallel verlaufen; dann allerdings würden die bei einem Druck beobachteten Differenzen für den ganzen Verlauf der Siedekurve Geltung haben; jedoch müsste dies erst in jedem einzelnen Falle nachgewiesen werden, was bisher nicht geschehen ist. Es scheinen sogar Regelmässigkeiten, die man, ihrer weiten Fassung wegen, bisher für ganz allgemein gültige angesehen hat, z. B. die,

dass bei homologen Reihen der Siedepunkt mit dem Molekulargewicht wachse, dennoch keine absolute Geltung zu haben, denn von verschiedenen Forschern ist die kritische Temperatur des Methyl- höher als die des Äthylalkohols gefunden worden[1]); Angaben, die allerdings noch sehr der Bestätigung bedürfen.

Wie die eben genannte Siedepunktsregelmässigkeit trotz der bemerkten Abweichung sich innerhalb homologer Reihen offenbar einer grossen Verbreitung erfreut, so auch die, nach der der Siedepunkt einer Verbindung erhöht wird, wenn in derselben ein Halogen für ein Wasserstoffatom eintritt, oder ein Chlor- durch ein Brom-, ein Brom- durch ein Jodatom ersetzt wird.

Solche Fälle sind besonders von Städel und seinen Schülern in grosser Menge namhaft gemacht worden.[2])

So hat Denzel für die gechlorten, gebromten und gejodeten Kohlenwasserstoffe von Methyl bis Octyl nachgewiesen, dass die Siedepunkte durch Ersatz eines Chlors durch ein Brom, um rund 25°, oder eines Bromes durch Jod um rund 30° erhöht werden[3]). Weiter ist für die Verbindungen des Äthans und des Äthylens auch durch Denzel[4]) festgestellt worden, dass in diesen der Eintritt eines Bromes für ein Chlor den Siedepunkt um rund 26° erhöht.

Gelten diese Regelmässigkeiten thatsächlich für die ganze Siedekurve? So müssen wir fragen, und werden bei Beantwortung dieser Frage von unserem Standpunkte aus folgende Bedenken erheben.

[1]) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chem., 1891, Bd. 7, pag. 604 und Bd. 8, pag. 646.

[2]) Allerdings finden hier Ausnahmen statt, wie bei den gechlorten Acetonitril und Propionitril, bei denen der Siedepunkt durch Eintritt eines zweiten und dritten Chloratomes sogar herabgesetzt werden kann. (Bauer, Liebig's Annal. Chem., Bd. 229, 1885, pag. 198.)

[3]) Nernst und Hesse. Siedepunkt und Schmelzpunkt, pag. 48.

[4]) Liebig's Annal. Chem. Bd. 195, 1879, pag. 216.

Nach den Angaben von Ramsay und Young nähert sich die Siedekurve des Broms der des Jodes innerhalb des Druckintervalles von 760—20 mm um volle 24°; die des Kohlenstofftetrachlorids (CCl_4) und des Kohlenstofftetrabromids (CBr_4), nach Angaben von Regnault und von Boles und Groves um rund 20°, innerhalb des Intervalles von 760—50 mm; die des Parachlortoluols und des Parabromtoluols, nach Kahlbaum, zwischen 760 und 20 mm auch noch um 6°; denn

	siedet bei 760 mm bei		siedet bei 20 mm bei	
Jod[1])	185,3°	126,6	85,5°	102,1
Brom[2])	58,7		—16,6	
Kohlenstofftetrabromid[3])	189,5	112,8	101,7	93,7
Kohlenstofftetrachlorid[4])	76,7		8,0	
Parabromtoluol[5])	183,0	21,5	75,2	15,6
Parachlortoluol[6])	161,5		59,6	

Die Annäherungen nehmen also wie gezeigt recht beträchtliche Werte an, und ist demnach keineswegs a priori ausgeschlossen, dass die Siedekurven entsprechender Halogenderivate sich einmal kreuzen, womit auch diese Regelmässigkeit hinfällig würde. Immerhin fehlt es noch an genügendem experimentellem Material, um eine endgültige Entscheidung zu treffen.

Haben wir auf Grund der vorliegenden Zahlen den beiden vorgenannten Siedepunktsregelmässigkeiten nur eine

---

[1]) Ramsay und Young. Journ. of Chemic. Soc., Bd. 49, 1886, pag. 460.

[2]) Allerdings ist in diesem Falle das Jod bei 20 mm nicht mehr flüssig, sondern es handelt sich nur um Sublimation.

[3]) Ramsay und Young. Journ. of Chemic. Soc., Bd. 49, 1886, pag. 458.

[4]) Boles and Groves, aus Carnelley, Melting und Boiling Poinct Tables, Bd. 2, pag. 724.

[5]) Regnault. Mem. Acad. Scienc. 1862, Bd. 26, pag. 39.

[6]) Kahlbaum, Siedepunkt und Druck, pag. 86, und a. a. O. pag. 83.

beschränkte Gültigkeit zusprechen können, so scheint jedoch einer anderen ebenfalls sehr verbreiteten Regel eine allgemeine Geltung zuzukommen. Es handelt sich darum, dass bei isomeren Stoffen den normalen Verbindungen stets ein höherer Siedepunkt zukommt wie den Isokörpern.

Wir finden diese Regel z. B. bestätigt bei den normalen Fettsäuren und den Isosäuren, den normalen Alkoholen und den Isoalkoholen u. s. w. Vergleichen wir in diesem Falle einige Punkte der Siedekurven, so haben wir:[1])

	Sdp. bei 760 mm		*Sdp.* bei 10 mm	
Buttersäure	= 163,5°	Diff. 9,4°	= 64,7°	Diff. 9,7°
Isobuttersäure	= 154,1°		= 55,0°	
Valeriansäure	= 184,3°	Diff. 9,2°	= 80,8°	Diff. 6,8°
Isovaleriansäure	= 175,1°		= 74,0°	
Capronsäure	= 205,7°	Diff. 5,0°	= 99,0°	Diff. 5,1°
Isocapronsäure	= 200,7°		= 93,9°	
Propyliodid[2])	= 102,6°	Diff. 12,7°	= 62,4°	Diff. 11,8°
Isopropyliodid	= 89,9°		= 50,5°	

Etwa mit Ausnahme der Valeriansäure und der Isovaleriansäure, von welchen letztere bekanntlich ein Gemisch der Isopropylessigsäure und der Methyläthylessigsäure[3]) ist, laufen in der That, wie es die Zahlen zeigen, die Kurven in hohem Masse parallel, so dass was bei einem Drucke Geltung hat, auch für alle anderen Drucke ebenfalls Geltung haben muss.

Die eben besprochenen Aufstellungen behandelten in ganz allgemeiner Weise den Zusammenhang der chemischen Natur eines Stoffes mit dem Siedepunkt. Schon für diese

---

[1]) Die fetten Säuren nach Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen.

[2]) Brown, Roy. Soc. Proc., Bd. 26, 1873, pag. 244—247, und Bd. 32, 1877, pag. 83.

[3]) Konrad und Bischoff. Liebig, Annal., Bd. 160, 1871, pag. 299.

ist aber, wie wir zeigen konnten, mit absoluter Sicherheit ein bestimmter Zusammenhang nicht festzustellen. Nun weiss man aber zur Genüge, dass man einen solchen Zusammenhang nicht nur im allgemeinen feststellen wollte, sondern dass man ihn auch in bestimmten Zahlenwerten hat wiedergeben wollen. So hat man behauptet, gleichen Differenzen der chemischen Zusammensetzung entspricht eine gleiche oder stets sich in gleicher Weise ändernde Differenz der Siedepunkte, respektive der Siedepunkt der verschiedenen Stoffe wird durch den Eintritt verschiedener Atomgruppen immer in der gleichen Weise und um den gleichen Betrag geändert. Für diese aufgestellten Regelmässigkeiten sind die von uns festgelegten Beträge, um welche die Differenzen der Siedepunkte bei den verschiedenen Drucken sich ändern, von sehr viel einschneidenderer Bedeutung, zumal die Änderung noch dazu in verschiedenem Sinne verläuft.

Wir haben schon bei Betrachtung der einzelnen von uns bearbeiteten Gruppen von Stoffen kurz darauf hingewiesen und wollen jetzt im Anschluss an das über Siedepunktsregelmässigkeit im allgemeinen Gesagte, noch einmal darauf zurückkommen.

Bei einem Vergleich zwischen dem Diäthylanilin und dem Anilin fanden wir folgendes:

Anilin kocht unter 760 mm Druck, bei 183,8°, das Diäthylanilin unter dem gleichen Druck, bei 215,5°. Unter diesen Verhältnissen wird also der Siedepunkt des Anilins durch den Eintritt zweier Äthylgruppen um 31,7° erhöht. Beim Drucke 2,5 mm finden wir die Siedepunkte für Anilin 49,9°, für Diäthylanilin 66,9°. Hierbei erhöht der Eintritt derselben Atomgruppen den Siedepunkt nur mehr um 17°, das heisst die Erhöhung beträgt rund die Hälfte, 14,7°, von der bei 760 mm und das gilt für offenbar sehr nahe verwandte Stoffe.

Eine der am allgemeinsten bekannten Siedepunktsregelmässigkeiten, die in Zahlenwerten ausgedrückt wurde, ist die, dass bei homologen Reihen der Eintritt einer CH_2-Gruppe den Siedepunkt um 19° erhöht; dass diese Zahl nicht für alle Drucke gilt, haben bereits Kahlbaum und Schröter nachgewiesen, und wir haben soeben gezeigt, dass je nach dem Drucke, bei welchem beobachtet wird, auch für sehr nahe verwandte Stoffe die Siedepunkte sich z. B. um 15°, also einen Betrag, der fast gleich ist der genannten Zahl 19°, nähern. Ein Hinweis auf diese Erscheinung allein genügt vollkommen, um solche Siedepunktsregelmässigkeiten in ihrer Minderwertigkeit zu charakterisiren.

Ganz andere Beträge finden wir aber, wenn wir die Siedepunkte weniger verwandter Stoffe bei verschiedenen Drucken betrachten.

Das Diäthylanilin kocht, wie wir sahen, unter 760 mm Druck bei 215,5°, unter 2,5 mm bei 66,9°. Der Äthylalkohol unter 760 mm bei 78,0°, unter 2,5 mm bei —21,7° [1]). Demnach beträgt die Siedepunktsdifferenz bei 760 mm 137,5°, bei 2,5 mm beträgt sie 88,6°, d. h. der Unterschied der Siedepunktsdifferenzen bei diesen Drucken ist rund 50°, genau 48,9°. Um solche Beträge also können die Siedepunktsunterschiede bei den verschiedenen Drucken wechseln. Wie kann man da die Zusammensetzungsdifferenzen in bestimmten Zahlenwerten wiedergeben wollen, ohne auf die Änderung derselben bei Änderung des Druckes Rücksicht zu nehmen! Wir glauben, dass mit solchen Betrachtungen die ganze Lehre von den Siedepunktsregelmässigkeiten, in der Weise wie sie bisher gehandhabt wurde, abgethan ist. Man kann offenbar Siedepunktsregelmässigkeiten nur dann aufsuchen, wenn man die ganze Siedekurve in Betracht zieht,

[1]) Berechnet aus Regnault's Alkohol- und Wasserkurve.

oder aber Regelmässigkeiten nur da suchen, wo zugleich ein bestimmter, in der Konstitution des Stoffes begründeter Druck zu Grunde gelegt wird. Es wäre das z. B. der kritische Druck; andererseits könnte etwa noch der Druck 0 mm in Betracht kommen, hier aber ist die Ausführung der Versuche unmöglich.

Einigermassen könnte man sich von dem zufälligen Einflusse eines bestimmten Druckes frei machen, wenn man nicht die Siedepunkte als solche bei bestimmten Drucken mit einander vergliche, sondern wenn man die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen unter einander in Beziehung setzt. Dabei würden zwar noch nicht die ganzen Siedekurven, immerhin doch gleichwertige Stücke derselben verglichen, und wir wollen an der Hand des uns zu Gebote stehenden Materials den Versuch machen, ob sich etwa hier Regelmässigkeiten nachweisen lassen.

Das was sonst als Differenzen der Siedepunkte beobachtet wurde, würde in diesem Falle zum Ausdrucke kommen in der Annäherung oder in dem Auseinandergehen der verschiedenen Kurven für ein gleiches Druckintervall. Es würde zu weit führen, wenn wir einen solchen Vergleich für jeden einzelnen der von uns beobachteten Stoffe durchführten; wir lassen uns daran genügen, einen herauszugreifen.

Von den Anilinderivaten sahen wir, dass das Diäthylanilin, der höchstsiedende der Stoffe, auch die grösste Abnahme der Siedetemperatur innerhalb der von uns beobachteten Druckgrenzen zeigte. Führen wir mit diesem zunächst einmal eine Vergleichung durch und zwar mit sämtlichen uns zu Gebote stehenden Stoffen. Absichtlich führen wir die Vergleichung durch ohne jede Rücksicht auf die chemische Konstitution; es kommt uns zunächst nur darauf an, zu zeigen, wie die Kurven verlaufen. Ist die chemische Zusammensetzung, oder sagen wir, ist der

Bau der Molekeln von massgebendem Einflusse auf die durch die Druckänderung hervorgerufene Abnahme der Siedetemperatur, so muss sich das in dem gegenseitigen Verhalten der Siedekurven zeigen. Gerade dadurch, dass wir ohne jede Wahl die Stoffe, wie sie uns zu Gebote stehen, zum Vergleiche heranziehen, wird sich uns eine etwaige Regelmässigkeit eher und noch deutlicher in ihrem Werte zu erkennen geben, als wenn wir die Stoffe willkürlich, aus bestimmten vorher eingenommenen Gesichtspunkten heraus, gruppirten.

Es möge zunächst die Tabelle folgen, in welcher wir in den ersten beiden Reihen die Namen der Stoffe und die Siedepunkte bei 760 mm aufführen, alsdann die Annäherung, die die Kurven an die des Diäthylanilins erleiden, bis 350 mm, bis 33 mm und bis 10 mm. Die letztere Reihe giebt die laufenden Nummern derjenigen Stoffe an, welche mit dem betreffenden, bei dem sie notirt sind, parallel verlaufen. Mit Ausnahme des Wassers sind die Stoffe nach der Höhe des Siedepunktes bei normalem Druck geordnet, getrennt, je nachdem sie zu den fetten oder zu den aromatischen Stoffen gehören. Gewählt wurden die Drucke 350 mm, als etwa der mittlere unserer Siedekurve, 33 mm, weil bei diesem für sämtliche Stoffe Beobachtungen vorlagen, 10 mm, um auch noch einen tieferen Druck, für den wenigstens sehr viele Beobachtungen sich fanden, aufführen zu können.

Tabelle 32.

Annäherung der Siedekurven an die Siedekurve des Diäthylanilins (Nr. 37).

Nr.	Name	*Sdp.* 760 mm.	bis 350 mm.	bis 33 mm.	bis 10 mm.	Parallel mit
1	Wasser	100,0° C.	8,2° C.	27,7° C.	35,0	
2	Äthylalkohol	78,0	10,4	34,4	43,6[1])	4,
3	Ameisensäure[5])	101,0	4,6[1])	17,8		3,
4	Essigsäure	118,7	4,9[1])	17,5	23,0	8,
5	Propionsäure	140,0	5,8	20,2	25,4	6, 7,
6	Isobuttersäure	153,6	5,3	19,4	25,0	5, 7,
7	Buttersäure	163,6	5,4	18,8[2])	25,3	5, 6,
8	Isovaleriansäure	175,1	4,7[1])	16,5	22,5	4,
9	Valeriansäure	184,5	4,3	14,9	19,9	10,
10	Chloressigsäure	188,9	4,0[1])	14,5	19,4	9,
11	Isocapronsäure	199,7	3,9	13,9	17,8	
12	Capronsäure[5])	205,7	3,5[1])			
13	Heptylsäure[3])	221,2	—3,1	—10,5	—15,6	
14	Caprylsäure[3])	237,5	—1,9[1])	— 6,4	—10,7	
15	Pelargonsäure[3])	253,4	—1,1[1])	— 4,8	— 7,1	16, 36,
16	Caprinsäure[3])	268,4	—1,2[1])	— 4,1	— 7,2	15,
17	Benzol[5])	80,3	5,2	21,0		
18	Toluol	110,5	3,5	14,1	17,6[1])	
19	Brombenzol	155,5	0,1	4,7	8,7	
20	Benzaldehyd	178,3	—0,4[3])	4,2	7,3	
21	Phenol	181,4	2,9	11,3	15,7	
22	Anilin	183,8	1,7	6,3	8,9	26,
23	o-Dimethyltoluidin	184,8	0,7	2,7	5,0	25, 28, 29,
24	Benzonitril[4])	190,6	—1,0[3])	0,5	2,1	31,
25	Dimethylanilin	193,1	0,1	2,2	3,6	23, 28, 29, 32,
26	Methylanilin	193,8	1,7	6,3	9,0	22,
27	Benzoylchlorid[4])	197,1	—0,9[3])	—0,8[3])	0,3	31, 37,
28	Methylbenzoat	197,5	0,9	2,2	4,4	23, 25, 29, 32,
29	Toluidin	199,7	0,4	3,0	4,9	23, 25, 28,
30	m-Kresol	200,0	2,9	8,0	11,1	
31	Acetophenon[4])	201,5	—0,3[3])	0,0	1,1	24, 27, 37,
32	Äthylanilin	204,0	—0,5[3])	1,9	3,4	25, 28,
33	Benzylalkohol[5])	205,0	1,2	7,3		
34	Nitrobenzol	208,3	0,8	1,0	0,7	37,
35	p-Dimethyltoluidin	209,2	—0,2[1])[3])	—0,7	1,1	
36	Benzoësäure	249,0	—1,0[3])	—5,5[3])	—7,1[3])	16, 15,

Zu der Tabelle sind noch folgende Bemerkungen zu machen:

1. Die bezeichneten Zahlen sind nicht durch Beobachtung, sondern durch Berechnung gewonnen worden.

2. Beim Vergleich der Buttersäure mit der Isobuttersäure zeigt sich, dass bei 33 mm die Annäherung der Buttersäure geringer ist als die der Isosäure, während sonst das Gegenteil der Fall ist. Dazu ist zu bemerken, dass es besonders schwierig war, die Buttersäure von der Metacrylsäure zu reinigen, so dass diese Abweichung vielleicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. (Vergl. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, pag. 128 und folg.)

3. Das negative Zeichen vor den Zahlen bedeutet, dass die Kurven sich nicht nähern, sondern auseinander gehen. Mit Ausnahme der höher als das Diäthylanilin siedenden, wie Benzoësäure und die fetten Säuren von C_7 bis C_{10}, bei denen das Auseinandergehen einen andern Sinn hat, erreichen die Abweichungen stets nur sehr geringe Werte. Einmal nur, beim Benzonitril, wächst dieselbe bis zu einem Betrage von 1 Grad; es kann nicht entschieden werden, ob es sich hierbei um kleine Versuchsfehler oder um ein thatsächliches Abweichen des Ganges der Kurven handelt.

4. Der aufgesuchte Parallelismus der Kurven ist natürlich kein absoluter. Es ist das in der Lage der Sache begründet, denn wenn der Siedepunkt des einen Stoffes, sagen wir, um $0{,}2^0$ zu hoch gefunden wurde, der des anderen um $0{,}2^0$ zu nieder, so ergiebt das schon eine Abweichung von rund einem halben Grad. Es wurde deshalb Parallelismus angenommen, so lange sich die Abweichungen etwa innerhalb eines Grades hielten. Daher ist es denn auch möglich und auch geschehen, dass wenn zwei Kurven einer dritten parallel liefen, sie doch nicht als untereinander parallel angesehen wurden, wenn die

Abweichungen von der ersteren im entgegengesetzten Sinne verliefen. Das ist z. B. geschehen beim Benzonitril, Benzoylchlorid und Acetophenon.

5. Bei den 10 mm Druck entsprechenden Temperaturen sind Ameisensäure und Benzol fest; Capronsäure schneidet die Kurve des Diäthylanilins zwischen 50 und 75 mm, Benzylalkohol dieselbe bei 12 mm; aus diesen Gründen sind die betreffenden Stellen in der Tabelle freigeblieben.

Zum Schluss wollen wir zur Tabelle noch bemerken, dass die Zahlen für die fetten Säuren über 50 mm und die des Toluidins, seiner beiden Dimethylderivate und des m-Kresols noch nicht veröffentlicht sind.

Betrachten wir nun die Ergebnisse des in der Tabelle ausgeführten Vergleichs.

Ganz allgemein fällt zuerst auf, 1. dass die Kurven der fetten Stoffe wesentlich flacher verlaufen als die der aromatischen Verbindungen, auch dann, wenn dieselben einen gleichen oder einen höheren Siedepunkt zeigen, was sich in der grösseren Annäherung der Kurve des Diäthylanilins zu erkennen giebt; 2. dass infolge dessen keine Kurve der fetten Stoffe mit irgend einer der aromatischen auch nur annähernd parallel läuft. Eine Ausnahme davon bildet vielleicht das Toluol, aber sicher haben wir es hier mit einer Zufälligkeit zu thun, denn die der Toluolkurve parallele gehört der Isocapronsäure an, die um 90° höher siedet als das Toluol. Überhaupt fallen von den Kurven die des Toluols und des Benzols innerhalb der aromatischen Reihe und Äthylalkohol in der Fettreihe heraus, zu welchem letzteren sich noch das Wasser gesellt, die sich alle vier durch ausserordentlich flache Kurven auszeichnen. — Parallel dagegen laufen in der That die Kurven der Benzoësäure und der Pelargonsäure.

Dabei hat jedoch nicht, wie man annehmen sollte, das Wasser, sondern der Äthylalkohol die allerflachste Kurve, was allerdings mit der Beobachtung zusammen-

trifft, dass die cohärenteren[1]) Molekeln der aromatischen Verbindungen durch gleichen Druckwechsel mehr influirt werden als diejenigen der Körper aus der Fettreihe, was ja in dem oben betonten flacheren Verlauf der Kurven der fetten Verbindungen zur Geltung kommt.

Wie Äthylalkohol und Wasser durch besonders flache Kurven gekennzeichnet werden, so auch, sehen wir von dem Benzol und Toluol ab, in der aromatischen Reihe, Phenol, m-Kresol, Benzylalkohol und Benzoësäure, welchen allen die charakteristische OH-Gruppe zukommt. Dabei zeigt sich auch die schon früher von Kahlbaum bemerkte Regelmässigkeit, dass die Kurven verwandter Stoffe mit sinkendem Siedepunkt bei 760 mm flacher werden.

Benzylalkohol	*Sdp.*	bei	760 mm	205,0	Annäherung	7,3
m-Kresol	„	„	„	200,0	„	8,0
Phenol	„	„	„	181,4	„	11,3

Der flache Verlauf der Kurven kommt ja, wie wir gesehen haben, in der grösseren Annäherung der Kurve des Diäthylanilins zum Ausdruck.

Dasselbe gilt, wie ebenfalls früher bemerkt, für die fetten Säuren von der Propionsäure aufwärts, bei denen wir ja auch die Carboxylgruppe $C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ - OH \end{matrix}$ schreiben können.

Wie weit wir es aber hierbei mit einer allgemeinen Regel, die durch das Vorhandensein der OH-Gruppe bedingt wird, zu thun haben, lässt sich jetzt natürlich noch nicht mit Bestimmtheit feststellen.

---

[1]) Unter „cohärenten Molekeln“ verstehen wir solche, in denen, wie in den ringförmigen Benzolderivaten, die Atome in einem engern gegenseitigen Zusammenhange stehen werden als in den langen kettenförmigen Molekeln der Fettreihe, die man etwa als „diffuse Molekeln“ bezeichnen könnte, und ebenso bezeichnen wir solche Molekeln als cohärente, bei denen die geringe Zahl von Atomen ein näheres Zusammengerücktsein voraussetzen lässt.

Betrachten wir nun die Kurven, die mit einander parallel verlaufen, so zeigt wiederum ein Blick auf die Tabelle, dass, abgesehen von dem einen Falle, Toluol und Isocapronsäure, nur Stoffe, allerdings geteilt in fette und aromatische, von nahezu demselben Siedepunkt, oder wenigstens von nicht gar zu weit von einander entfernten Siedepunkten, diese Erscheinung zeigen. Auch der Siedepunkt der Benzoësäure ist dem der Pelargonsäure sehr nahe, und beide führen die OH-Gruppe.

Von den Fettsäuren laufen parallel Ameisensäure, Essigsäure und letztere mit der Isovaleriansäure, in wie fern das richtig ist bleibt allerdings, bei der Eigenschaft der Isovaleriansäure als eines nicht einheitlichen Stoffes, fraglich. Weiter sind in der oben genannten Einschränkung parallel: Buttersäure und Isobuttersäure und auch Propionsäure, und endlich Valeriansäure und Monochloressigsäure. Der Parallelismus dieser Stoffe bietet offenbar nichts Auffallendes. Nur etwa folgendes wäre zu bemerken. Der Siedepunkt der Essigsäure durch Eintritt eines Chlors wird um 70° erhöht, die beiden Kurven nähern sich bis 33 mm um 4°; nur um weniges mehr wird der Siedepunkt des Benzols durch Eintritt eines Broms beeinflusst; der Siedepunkt steigt um 75°; dagegen nähern sich in diesem Falle die Kurven um volle 16° für das gleiche Intervall. Wir haben demnach wieder die Erscheinung, dass die cohärenten aromatischen durch Druckänderung wesentlich mehr beeinflusst werden als die diffusen fetten Molekeln. Dieser, wie es scheint, durch den verschiedenen Aufbau der Molekeln begründete Unterschied in dem Verhalten gegen Änderung des Druckes, den wir soeben und bei den fetten und aromatischen Verbindungen, wie auch beim Wasser und Äthylalkohol nachgewiesen haben, lässt sich auch sonst noch bei dem Vergleich anderer Stoffe mit fetten und aromatischen Verbindungen nachweisen.

Etwa den gleichen Siedepunkt bei 760 mm haben:

Norm. Valeriansäure	mit	184,5°
o-Dimethyltoluidin	„	184,8°
Jod	„	185,3°

Unter 100 mm sieden dagegen:

Norm. Valeriansäure	bei	128,2°
o-Dimethyltoluidin	„	118,1°
Jod	„	117,0°

Also beträgt die Abnahme für das gleiche Druckintervall bei:

Norm. Valeriansäure	56,3°
o-Dimethyltoluidin	66,7°
Jod	68,3°

Je cohärenter die Molekel um so grösser ist die Abnahme, um so gekrümmter ist der Verlauf der Kurve.

Zu bemerken ist dabei noch, dass das Jod bei 117,0° noch flüssig ist, da der Schmelzpunkt desselben bei 114,2° liegt. — Von den aromatischen Stoffen laufen parallel:

		Sdp. bei	
Anilin	760 mm	183,8°	$C_6H_5NH_2$
Methylanilin	„	193,8	$C_6H_5NH(CH_3)$
Dimethylanilin	„	193,1	$C_6H_5N(CH_3)_2$
Äthylanilin	„	204,0	$C_6H_5NH(C_2H_5)$
Methylbenzoat	„	197,5	$C_6H_5COOCH_3$
Toluidin	„	199,7	$C_6H_4(NH_2)CH_3$
o-Dimethyltoluidin	„	184,8	$C_6H_4N(CH_3)_2CH_3$
Bonzonitril	„	190,6	C_6H_5CN
Acetophenon	„	201,5	$C_6H_5COCH_3$
Benzoylchlorid	„	197,1	C_6H_5COCl
Acetophenon	„	201,5	$C_6H_5COCH_3$
Diäthylanilin	„	215,5	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$
Nitrobenzol	„	208,3	$C_6H_5NO_2$
Diäthylanilin	„	215,5	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass sich bis in die Einzelheiten zu verfolgende genaue Regel-

mässigkeiten bei einem Betrachten von ganzen Kurvenstücken so wenig ableiten lassen, als für einzelne Siedepunkte.

Es will zuweilen scheinen als wenn solche Regelmässigkeiten auftreten, bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch immer heraus, dass so erhebliche Ausnahmen vorhanden sind, dass sie dieselben einschränken oder ganz illusorisch machen.

Deutlich spricht dafür gerade die Betrachtung des Einflusses der CH_3-Gruppe. Wir verweisen nur auf Anilin, Dimethylanilin und Methylanilin einerseits, auf Toluidin, o- und p-Dimethyltoluidin andererseits. Bei den ersten Stoffen schliessen die parallel und flacher verlaufenden Kurven des Anilins und Methylanilins die stärker gekrümmte des Dimethylanilins ein, worauf wir schon früher aufmerksam gemacht haben, während das Toluidin mit dem tiefer siedenden o-Dimethyltoluidin parallel verläuft und die um 24° höher als die ortho-siedende para-Verbindung sich beiden etwa um den gleichen Betrag nähert.

Es geht aus alledem, was wir in dem Vorhergehenden besprochen haben, hervor, dass der Siedepunkt der Stoffe offenbar noch von einem Faktor beeinflusst wird, den wir nicht kennen. Wir sind nicht in der Lage, andere Regelmässigkeiten als die allgemeinster Art, wie wir sie über den Einfluss der Druckänderung auf cohärente und weniger cohärente Molekeln glauben gefunden zu haben, aufstellen zu können. Doch müssen wir auch hier noch auf eine Unregelmässigkeit hinweisen.

Wasser und Ameisensäure haben etwa den gleichen Siedepunkt. Dass die Molekel des Wassers von den beiden die cohärentere ist, daran dürfte kaum gezweifelt werden; es sollte demnach die Kurve des Wassers die gekrümmtere, die der Ameisensäure die flachere sein, und doch ist das nicht der Fall, denn für das Druckintervall 760—33 mm beträgt die Siedetemperaturabnahme:

des Wassers 69,2°
die der Ameisensäure 79,1°

Ziehen wir zum Schluss das Gesamt-Resultat aus unseren Betrachtungen der Siedepunktsregelmässigkeiten, die sich aus dem Vergleich ganzer Stücke der Siedekurven ableiten lassen, so müssen wir sagen, dass wir nicht viel Neues haben bringen können. Was Kahlbaum schon früher[1]) betont hat, dass die Vielzahl der Kräfte die die Höhe des Siedepunktes für jeden beliebigen Druck bedingen, es äusserst schwierig erscheinen lassen, Gesetzmässigkeiten aufzufinden, ist auch durch unsere Beobachtungen vollauf bestätigt worden. Nur sehr allgemeine Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten werden sich bei einer noch weiteren Beherrschung des Materials eventuell ergeben, die Hoffnung aber, Zahlenwerte aufzufinden, die den Unterschied in der chemischen Zusammensetzung genau ausdrücken, wird sich dagegen kaum erfüllen.

Bei einer Arbeit, wie es die vorliegende ist, in welcher es sich zum grossen Teil um die Feststellung von Zahlenwerten handelt, ist das Bestreben natürlich, den gewonnenen Resultaten auch mit Hülfe der Rechnung näher zu kommen. Wir wollen also zum Schluss auch wieder diejenigen Versuche besprechen, die gemacht worden sind, die Siedekurve eines Stoffes zu berechnen. Dabei können wir uns jedoch wesentlich kürzer fassen als dies, z. B. in den unter Kahlbaum's Leitung ausgeführten Arbeiten von Wirkner's der Fall war; denn über die Bedeutung der wichtigsten Formel, der Dühring'schen, ist von Kahlbaum allein sowohl, als von ihm in Gemeinschaft mit von Wirkner so vielerlei Material beigebracht worden, dass es nicht nötig erscheint, auf diese und auf ihre Bedeutung noch einmal eingehender einzutreten; zudem

[1]) Kahlbaum, Vorlesung über Wärmewirkungen in der Chemie.

mangelten uns für die nach der van der Waal'schen Gleichung auszuführende Berechnung die nötigen Konstanten.

Die zu besprechenden Gesetze sind das Dühring'sche, das von Winkelmann und das von Ramsay und Young.

Nach der Kahlbaum'schen Fassung[1]) lautet das Dühring'sche Gesetz:[2]) „die gleichen Druckabnahmen entsprechenden Siedetemperaturabnahmen verhalten sich proportional". Demnach muss man, wenn eine Siedekurve vollständig und von einer anderen zwei Punkte bekannt sind, aus der einen die ganze andere berechnen können. Dass dieses Gesetz nur annähernde Gültigkeit hat, hat Kahlbaum des mehrfachen nachgewiesen. Prüfen wir es an den von uns beobachteten Zahlen, und zwar für die Anilinderivate. Wir setzen voraus, dass die Kurve des Anilins und die des Wassers vollständig bekannt sind, von den zu prüfenden Stoffen die Siedepunkte bei 760 mm und bei 15 mm. Auf diese Weise wird das Gesetz in seiner günstigsten Form, das heisst nur als Interpolationsformel angewendet. Hätte das Dühring'sche Gesetz schrankenlose Geltung, so müssten sich offenbar einmal die Siedepunkte durchaus genau berechnen lassen und zudem müssten vor allem die aus dem Wasser mit den aus dem Anilin berechneten Zahlen zusammenfallen. Wie weit das zutrifft mögen die folgenden Tabellen zeigen. Dass bei der Berechnung die Kurve des Anilins gewählt wurde, ist nach Lage der Sache, da es sich um Anilinderivate handelt, ohne weiteres verständlich. Zudem haben wir im Anfang unserer Arbeit gezeigt, dass unsere Beobachtungsreihe für Anilin in vorzüglicher Weise mit

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 27, 1894, pag. 1899 — und von Wirkner, Dissertation, pag. 137.

[2]) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, 1878, pag. 73.

der von Ramsay aufgestellten übereinstimmt. Das Wasser wurde wegen des Dühring'schen Vorschlages einmal, und dann aus dem Grunde gewählt, weil auch diese Kurve offenbar mit einem hohen Grad von Sicherheit bestimmt ist. Lassen wir nun wieder die Zahlen folgen.

Tabelle 33.

Beobachtete und nach Dühring berechnete Siedepunkte.

Methylderivate des Anilins.

Druck in mm.	Methylanilin					Dimethylanilin				
	Sdp. beob.	*Sdp.* ber. aus Anilin	Diff.	*Sdp.* ber. aus Wasser	Diff.	*Sdp.* beob.	*Sdp.* ber. aus Anilin	Diff.	*Sdp.* ber. aus Wasser	Diff.
mm.	° C.	° C.		° C.		° C.	° C.		° C.	
760	193,8	193,8	0,0	193,8	0,0	193,1	193,1	0,0	193,1	0,0
700	191,2	191,0	—0,2	190,8	—0,4	189,9	190,2	0,3	190,0	0,1
650	188,4	188,3	—0,1	188,2	—0,2	187,0	187,3	0,3	187,3	0,3
600	185,5	185,4	—0,1	185,4	—0,1	183,9	184,3	0,4	184,3	0,4
550	182,4	182,2	—0,2	182,4	0,0	180,7	181,0	0,3	181,1	0,4
500	179,0	178,8	—0,2	179,1	0,1	177,4	177,4	0,0	177,7	0,3
450	175,2	175,1	—0,1	175,6	0,4	173,6	173,5	—0,1	174,1	0,5
400	171,3	171,2	—0,1	171,7	0,4	169,2	169,5	0,3	170,0	0,8
350	167,0	167,0	0,0	167,4	0,4	164,5	165,1	0,6	165,5	1,0
300	161,9	161,9	0,0	162,5	0,6	159,5	159,7	0,2	160,3	0,8
250	156,0	156,0	0,0	156,9	0,9	153,4	153,6	0,2	154,5	1,1
200	149,3	149,3	0,0	150,3	1,0	146,0	146,6	0,6	147,6	1,6
150	140,9	140,9	0,0	142,1	1,2	137,1	137,8	0,7	139,0	1,9
100	129,8	129,9	0,1	131,1	1,3	125,7	126,2	0,5	127,5	1,8
75	122,5	122,7	0,2	123,7	1,2	118,3	118,7	0,4	119,7	1,4
50	112,5	112,6	0,1	113,7	1,2	108,2	108,1	—0,1	109,2	1,0
40	107,6	107,6	0,0	108,3	0,7	102,8	102,9	0,1	103,6	0,8
30	101,1	101,2	0,1	101,7	0,6	96,3	96,2	—0,1	96,7	0,4
25	97,2	97,3	0,1	97,7	0,5	92,3	92,1	—0,2	92,5	0,2
20	92,6	92,7	0,1	92,9	0,3	87,5	87,3	—0,2	87,5	0,0
15	86,9	86,9	0,0	86,9	0,0	81,2	81,2	0,0	81,2	0,0
10	79,2	79,2	0,0	76,6	—2,6	73,1	73,2	0,1	72,7	—0,4
5	67,7	68,0	0,3	65,6	—2,1	61,6	61,5	—0,1	58,9	—2,7

Tabelle 34.

Beobachtete und nach Dühring berechnete Siedepunkte.

Äthylderivate des Anilins.

Druck in mm.	Äthylanilin					Diäthylanilin				
	Sdp. beob.	*Sdp.* ber. aus Anilin	Diff.	*Sdp.* ber. aus Wasser	Diff.	*Sdp.* beob.	*Sdp.* ber. aus Anilin	Diff.	*Sdp.* ber. aus Wasser	Diff.
mm.	° C.	° C.		° C.		° C.	° C.		° C.	
760	204,0	204,0	0,0	204,0	0,0	215,5	215,5	0,0	215,5	0,0
700	200,7	201,1	0,4	200,9	0,2	212,4	212,5	0,1	212,3	—0,1
650	197,5	198,2	0,7	198,1	0,6	209,2	209,6	0,4	209,5	—0,3
600	194,5	195,2	0,7	195,1	0,6	206,0	206,5	0,5	206,4	—0,4
550	191,0	191,8	0,8	192,0	1,0	202,8	203,1	0,3	203,2	0,4
500	187,5	188,3	0,8	188,6	1,1	199,4	199,4	0,0	199,7	0,3
450	183,6	184,4	0,8	184,9	1,3	195,6	195,4	—0,2	196,0	0,4
400	179,5	180,3	0,8	180,8	1,3	191,5	191,3	—0,2	191,8	0,3
350	175,0	175,9	0,9	176,3	1,3	187,0	186,8	—0,2	187,2	0,2
300	169,8	170,5	0,7	171,1	1,3	181,5	181,3	—0,2	181,9	0,4
250	163,8	164,3	0,5	165,2	1,4	175,3	175,0	—0,3	175,9	0,6
200	156,9	157,3	0,4	158,3	1,4	168,2	167,8	—0,4	168,8	0,6
150	148,4	148,5	0,1	149,7	1,3	159,2	158,7	—0,5	160,0	0,8
100	136,8	136,8	0,0	138,1	1,3	147,3	146,8	—0,5	148,1	0,8
75	129,1	129,3	0,2	130,3	1,2	139,2	139,1	—0,1	140,2	1,0
50	119,1	118,7	—0,4	119,8	0,7	128,6	128,3	—0,3	129,4	0,8
40	113,6	113,4	—0,2	114,2	0,6	123,1	122,9	—0,2	123,7	0,6
30	106,7	106,7	0,0	107,3	0,6	116,4	116,1	—0,3	116,6	0,2
25	102,5	102,6	0,1	103,0	0,5	112,2	111,9	—0,3	112,3	0,1
20	97,6	97,8	0,2	98,0	0,4	107,2	106,9	—0,3	107,1	—0,1
15	91,7	91,7	0,0	91,7	0,0	100,7	100,7	0,0	100,7	0,0
10	83,8	83,6	—0,2	83,0	—0,8	91,9	92,5	0,6	91,9	0,0
5	72,0	71,9	—0,1	69,3	—2,7	79,5	80,4	0,9	77,8	—1,7

Mit Ausnahme des Methylanilins, dessen Kurve ja parallel der des Anilins verläuft und das sich infolge dessen aus dem Anilin genau berechnen lassen muss, geben die Tabellen vollkommen das gleiche Bild, das sich immer bei Anwendung der Dühring'schen Methode

zur Berechnung einer Kurve aus der eines anderen Stoffes zeigte: kein absolut genaues Übereinstimmen der aus zwei verschiedenen Stoffen berechneten Werte und ebenso kein absolutes Übereinstimmen der Resultate der Rechnung mit der Beobachtung. Da wo die Kurven durch beobachtete Punkte festgelegt werden bei 760 mm und bei 15 mm naturgemässes Übereinstimmen, dazwischen ein Abweichen, das, wenn wir die Wasserkurve zu Grunde legen, fast überall bei dem gleichen Drucke, nämlich dem von 150 mm den grössten Wert annimmt. In allen Fällen lassen sich die Kurven der Anilinderivate aus der der Muttersubstanz, dem Anilin, besser berechnen als aus dem Wasser; darnach ist die Kahlbaum'sche Aussage, dass sich das Äthylanilin besser aus dem Wasser als aus dem Anilin ableiten lasse, zu berichtigen.[1]) Kahlbaum's Irrtum war hervorgerufen durch ungenügende Zahlen, die ihm derzeit noch für das Äthylanilin zu Gebote standen. Die von Kahlbaum und von von Wirkner vertretene Behauptung aber, dass das Dühring'sche Gesetz den Anspruch, ein Naturgesetz zu sein nicht erheben kann, wird auch durch unsere Beobachtungen vollauf bestätigt. Aus diesem Grunde, der völligen Bestätigung des früher Gesagten, erachten wir es auch nicht für notwendig, die gleiche Regel an den sonst noch von uns untersuchten Stoffen zu prüfen.

Die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Dichte der gesättigten Dämpfe lässt sich nach Winkelmann[2]) durch folgende Formel ausdrücken.

$$t_n = (a + b)n^{\frac{d_n}{d}A} - a$$

In dieser Gleichung bezeichnet

t_n die Temperatur des gesättigten Dampfes unter dem Druck von n-Atmosphären.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 27, 1894, pag. 3372.

[2]) Wiedemann, Annal., Bd. 9, 1880, pag. 213.

d_n die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes bei gleichem Drucke bezogen auf Luft unter den gleichen Verhältnissen als Einheit.

d die konstante Dichte des Dampfes in ungesättigtem Zustande wie sie sich aus dem Molekulargewicht ergibt, ebenfalls bezogen auf Luft als Einheit.

A eine konstante Grösse, welche für alle Dämpfe gleich ist,

a und b zwei konstante Grössen, welche von der Natur des Dampfes abhängen.

Nach Winkelmann haben die zwei letzten Konstanten, die sich von einem Stoff zum andern ändern, eine einfache Bedeutung. Setzt man $n = 1$, so wird $t_1 = b$ d. h. b bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Dampf die Spannkraft von einer Atmosphäre besitzt; setzt man ferner $n = o$, so wird $t_o = -a$, d. h. bei der Temperatur — a beginnt die Flüssigkeit sich in Dampf zu verwandeln. Durch seine, mit Hülfe obenstehender Formel, am Wasser ausgeführten Berechnungen gelangt Winkelmann zu folgenden Beziehungen zwischen Druck und Temperatur.

„Zählt man die Temperaturen Cels. des gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur —100°, so ist das Verhältnis zweier Temperaturen nur von dem Verhältnis der beiden entsprechenden Drucke und nicht von diesen Drucken selbst abhängig."

Winkelmann nimmt also als Nullpunkt seiner Temperaturenskala die Verdampfungsgrenze an, die für jeden Stoff wieder zu berechnen ist.

Aus vier Siedetemperaturen t_1, t_2, t_3 und t_4, die zu einander in einem bestimmten Druckverhältnis stehen, ist mit Hülfe der Winkelmann'schen Formel die Möglichkeit gegeben, die Verdampfungsgrenze, die wir mit x bezeichen wollen, zu berechnen und zwar nach der Gleichung

$$x = \frac{t_2\ t_3 - t_1\ t_4}{(t_1 + t_4) - (t_2 + t_3)}$$

Eine solche Berechnung haben wir mit den uns zu Gebote stehenden Zahlen ausgeführt, und zwar wählten wir für jeden Stoff aus drei verschiedenen Druckverhältnissen, für t_1 die zu den Drucken 600 mm, 500 mm und 400 mm angehörigen Siedetemperaturen, für t_2 die zu 300 mm, 250 mm und 200 mm, für t_3 und t_4 jedesmal 10 mm und 5 mm, um so zwei sichere tiefe Punkte zu haben. Aus den drei im allgemeinen recht gut übereinstimmenden Zahlen wurde dann das Mittel genommen. So ergaben sich für die Verdampfungsgrenze der von uns studirten Stoffe folgende Werte:

Anilin	—27,4 ° C.	Diäthyanilin	—22,6 ° C.
Methylanilin	—21,0 „	Acetophenon	—66,0 „
Dimethylanilin	—23,6 „	Methylbenzoat	—49,4 „
Äthylanilin	—19,1 „	Benzoylchlorid	—51,7 „

Zur Prüfung des Winkelmann'schen Gesetzes selbst wurden folgende Druckverhältnisse gewählt:

600	mm	und	300	mm	
150	„	„	75	„	
100	„	„	50	„	
50	„	„	25	„	

Das Verhältnis der Drucke ist also stets das gleiche, demnach muss auch das Verhältnis der Siedetemperaturen das gleiche sein.

Die folgende Tabelle 35 gibt das Resultat unserer Berechnung.

Tabelle 35.

Quotienten nach Winkelmann berechnet.

Druck in mm.	Anilin x = —27,4		Methylanilin x = —21,0		Dimethylanilin x = —23,6		Äthylanilin x = —19,1	
	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.
600 / 300	175,4 + 27,4 / 151,9 + 27,4	1,131	185,5 + 21,0 / 161,9 + 21,0	1,129	183,9 + 23,6 / 159,5 + 23,6	1,133	194,5 + 19,1 / 169,8 + 19,1	1,131
150 / 75	130,9 + 27,4 / 112,6 + 27,4	1,131	140,9 + 21,0 / 122,5 + 21,0	1,128	137,1 + 23,6 / 118,3 + 23,6	1,135	148,4 + 19,1 / 129,1 + 19,1	1,130
100 / 50	119,8 + 27,4 / 102,5 + 27,4	1,133	129,8 + 21,0 / 112,5 + 21,0	1,130	125,7 + 23,6 / 108,2 + 23,6	1,133	136,8 + 19,1 / 119,1 + 19,1	1,128
50 / 25	102,5 + 27,4 / 87,2 + 27,4	1,134	112,5 + 21,0 / 97,2 + 21,0	1,129	108,2 + 23,6 / 92,3 + 23,6	1,137	119,1 + 19,1 / 102,5 + 19,1	1,136

Druck in mm.	Diäthylanilin x = —22,6		Acetophenon x = —66,0		Methylbenzoat x = —49,4		Benzoylchlorid x = —51,7	
	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.	Siedetemp. + x	Quot.
600 / 300	206,0 + 22,6 / 181,5 + 22,6	1,120	192,5 + 66,0 / 167,6 + 66,0	1,107	188,9 + 49,4 / 164,8 + 49,4	1,113	187,8 + 51,7 / 162,5 + 51,7	1,118
150 / 75	159,2 + 22,6 / 139,2 + 22,6	1,124	145,1 + 66,0 / 125,2 + 66,0	1,104	142,5 + 49,4 / 122,9 + 49,4	1,114	139,7 + 51,7 / 119,9 + 51,7	1,115
100 / 50	147,3 + 22,6 / 128,6 + 22,6	1,124	133,2 + 66,0 / 114,7 + 66,0	1,102	130,8 + 49,4 / 112,6 + 49,4	1,112	128,0 + 51,7 / 109,4 + 51,7	1,115
50 / 25	128,6 + 22,6 / 112,2 + 22,6	1,122	114,7 + 66,0 / 98,2 + 66,0	1,101	112,6 + 49,4 / 96,3 + 49,4	1,112	109,4 + 51,7 / 93,1 + 51,7	1,113

Wie es aus unserer Tabelle zu ersehen ist, stimmen die Quotienten ausgezeichnet überein, und vollkommen entsprechend dem von Winkelmann angeführten Beispiel für Wasser[1]). Die mittlere Abweichung beträgt in allen Fällen 0,001—0,003 und abgesehen von dem einen Falle beim Äthylanilin (0,008) schwankt die grösste Abweichung zwischen 0,002 und 0,006; letztere Zahl wird ein einziges Mal erreicht.

Demnach hat das Gesetz von Winkelmann, wie es aus unseren Beobachtungen hervorgeht, eine neue Bestätigung gefunden und eignet sich deshalb mit genügender Annäherung zur Berechnung einer Siedekurve.

Nach Ramsay und Young in ihren „Studien über Verdampfung und Dissociation“[2]) soll das Verhältnis der zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen dasselbe sein, wenn es sich um chemisch verwandte Stoffe handelt, das heisst, mit anderen Worten, die Quotienten der gleichen Drucken angehörigen Siedetemperaturen sollen bei chemisch verwandten Stoffen die gleichen sein, welche Drucke auch immer verglichen werden. Dass es sich bei dem Anilin und seinen Derivaten um chemisch verwandte Stoffe handelt, daran darf wohl nicht gezweifelt werden; es müssen demnach die aus den absoluten Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken gewonnenen Quotienten übereinstimmen. An Drucken haben wir gewählt 760 mm, 200 mm und 15 mm.

---

[1]) a. a. O. pag. 214.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1, pag. 237, 1887, und Phil. Mag., 5. Ser., Bd. 20, 1885, pag. 565, Bd. 21, 1886, pag. 33 und 135, Bd. 22, 1886, pag. 32.

Tabelle 36.

Quotienten nach Ramsay und Young berechnet.

Substanz	T_1 760 mm.	T_2 200 mm.	$\frac{T_1}{T_2}$	T_3 15 mm.	$\frac{T_1}{T_3}$
	° C.	° C.		° C.	
Anilin	456,8	412,3	1,108	349,8	1,306
Methylanilin	466,8	422,3	1,105	359,9	1,297
Dimethylanilin	466,1	419,0	1,112	354,2	1,316
Äthylanilin	477,0	429,9	1,110	364,7	1,308
Diäthylanilin	488,5	441,2	1,107	373,7	1,307

Diese Tabelle zeigt wieder ganz das gleiche Bild, wie es von Wirkner auf pag. 147 seiner Dissertation aus den von ihm beobachteten Stoffen geben konnte. Für die hohen Drucke finden wir, wie er, eine bessere, für die niederen eine geringere Uebereinstimmung. Die höchste Abweichung für die hohen Drucke beträgt 0,006, für die niederen Drucke 0,010. Diese Werte sind, entsprechend der engeren Verwandtschaft der von uns studirten Stoffe, gegenüber den von von Wirkner beobachteten erheblich geringer, denn für den Quotient $\frac{T_1}{T_2}$ fand von Wirkner eine Abweichung von 0,030.

Nichts desto weniger stimmen auch diese Quotienten nicht absolut, wie es das Gesetz verlangt, überein.

Damit wäre das, was wir über die Möglichkeit der Berechnung einer Siedekurve zu sagen haben, beendet.

Zum Schluss dieser Besprechung können wir noch beifügen, dass eine solche Berechnung aus unseren Beobachtungen ohne Weiteres hervorgeht. Wir hätten nur notwendig für diese oft erwähnte Annäherung der Siedekurven an einander eine Formel zu finden; alsdann müsste es ohne Weiteres möglich sein, die Aufgabe, die Siedekurven zu berechnen, zu lösen. Es

wäre das zunächst eine mathematische Aufgabe, deren Bewältigung sich nicht übertriebene Schwierigkeiten in den Weg stellen dürften. Gewonnen wäre aber damit, wie das Kahlbaum[1]) bereits betont hat, gar nichts. Erst dann würde ein wirklicher Fortschritt gegenüber allen bisher innegehaltenen Methoden und allen angestellten Versuchen gewonnen sein, wenn es gelänge, den Grund dieser Annäherung theoretisch zu erklären. Wenn wir sagen könnten, die Annäherung ist die Folge und ihr Betrag erreicht die bestimmte Höhe infolge dieser bestimmten, auf die Molekel wirkenden Kraft, dann erst würden wir aus der Erkenntnis dieser Kraft allein und aus der Bekanntschaft irgend einer Siedekurve jede andere berechnen können. Davon sind wir aber zur Zeit noch weit entfernt, weil wir nur das Ergebnis dieser Kraftwirkung, nämlich die Annäherung der Kurven, nicht aber die Kraft selbst kennen; zum erstenmal ist in dieser Arbeit eingehend diese Annäherung der Siedekurven zu einander besprochen worden, einer anderen Arbeit mag es vorbehalten bleiben, den Grund derselben aufzudecken.

Wenn wir zum Schluss die Resultate unserer Arbeit noch einmal zusammenstellen wollen, so wird das zunächst in einer Tabelle, in welcher wir die sämtlichen von uns beobachteten Siedetemperaturen nach den Drucken geordnet wiedergeben, geschehen. Damit wäre dann der eine Teil der Resultate wiederholt. Wir wollen das in der folgenden Übersichtstabelle zunächst thun.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber., Bd. 28, 1895, pag. 1680.

Tabelle 37.

Druck	Anilin	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin	Äthyl-Anilin	Diäthyl-Anilin	Äthyl-methyl-Anilin	Aceto-phenon	Methyl-benzoat	Benzoyl-chlorid
mm.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
1		46,8	41,1	49,0		46,8		43,0	38,6
2		54,8	48,6	57,8	63,2	55,5	50,2	50,7	46,8
3		60,3	54,1	63,9	70,0	61,9	56,0	56,1	52,1
4		64,3	58,3	68,5	75,2	66,9	61,0	60,6	56,7
5		67,7	61,6	72,0	79,5	71,2	65,0	64,4	60,5
6		70,5	64,5	74,8	82,6	74,8	68,4	67,7	63,8
7		73,1	67,0	77,3	85,1	77,8	71,6	70,6	66,8
8		75,3	69,2	79,8	87,5	80,3	74,4	73,1	69,4
9		77,4	71,2	81,9	89,7	82,5	76,7	75,3	71,7
10	69,1	79,2	73,1	83,8	91,9	84,6	79,0	77,3	73,8
11	70,9	80,9	74,9	85,6	93,9	86,3	81,0	79,1	75,7
12	72,5	82,6	76,6	87,2	95,8	88,1	82,7	80,8	77,5
13	74,0	84,1	78,1	88,8	97,5	89,6	84,4	82,4	79,1
14	75,4	85,5	79,7	90,3	99,2	91,2	85,9	83,9	80,7
15	76,8	86,9	81,2	91,7	100,7	92,6	87,3	85,5	82,1
16	78,0	88,1	82,6	93,0	102,1	94,0	88,6	86,8	83,4
17	79,2	89,3	84,0	94,2	103,5	95,3	89,9	88,1	84,7
18	80,4	90,5	85,2	95,4	104,8	96,5	91,2	89,3	86,0
19	81,5	91,6	86,4	96,5	106,0	97,7	92,3	90,5	87,2
20	82,6	92,6	87,5	97,6	107,2	98,9	93,4	91,6	88,2
21	83,6	93,6	88,5	98,7	108,3	100,0	94,4	92,6	89,3
22	84,5	94,5	89,5	99,7	109,3	101,1	95,5	93,5	90,2
23	85,5	95,4	90,5	100,7	110,3	102,1	96,4	94,5	91,2
24	86,4	96,3	91,4	101,6	111,3	103,0	97,3	95,4	92,1
25	87,2	97,2	92,3	102,5	112,2	103,9	98,2	96,3	93,1
26	88,1	98,0	93,1	103,4	113,1	104,8	99,1	97,2	93,9
27	88,9	98,8	94,0	104,3	114,0	105,7	100,0	98,0	94,8
28	89,6	99,6	94,8	105,1	114,8	106,6	100,8	98,9	95,6
29	90,4	100,3	95,6	105,9	115,6	107,3	101,6	99,7	96,3
30	91,1	101,1	96,3	106,7	116,4	108,1	102,4	100,5	97,2
31	91,8	101,7	97,1	107,5	117,2	108,9	103,2	101,3	97,9
32	92,5	102,5	97,8	108,3	117,9	109,6	103,9	102,0	98,6
33	93,2	103,2	98,4	109,0	118,6	110,4	104,6	102,8	99,4

Tabelle 37 (Fortsetzung).

Druck	Anilin	Methyl-Anilin	Dimethyl-Anilin	Äthyl-Anilin	Diäthyl-Anilin	Äthyl-methyl-Anilin	Aceto-phenon	Methyl-benzoat	Benzoyl-chlorid
mm.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.	° C.
34	93,8	103,9	99,1	109,7	119,3	111,1	105,3	103,4	100,1
35	94,5	104,6	99,7	110,4	120,0	111,7	106,0	104,1	100,7
36	95,1	105,2	100,4	111,1	120,6	112,4	106,5	104,7	101,4
37	95,7	105,8	101,0	111,8	121,3	113,1	107,3	105,4	102,1
38	96,3	106,4	101,6	112,4	121,9	113,7	107,9	106,0	102,7
39	96,9	107,0	102,2	113,0	122,5	114,4	108,5	106,6	103,3
40	97,5	107,6	102,8	113,6	123,1	115,0	109,1	107,2	103,9
41	98,0	108,1	103,4	114,3	123,7	115,6	109,7	107,8	104,5
42	98,6	108,6	104,0	114,9	124,3	116,1	110,3	108,3	105,1
43	99,1	109,1	104,5	115,5	124,8	116,7	110,9	108,9	105,6
44	99,6	109,6	105,1	116,0	125,4	117,2	111,4	109,4	106,2
45	100,1	110,1	105,6	116,5	126,0	117,8	112,0	110,0	106,7
46	100,6	110,6	106,2	117,1	126,5	118,3	112,5	110,5	107,3
47	101,1	111,1	106,7	117,6	127,0	118,8	113,1	111,0	107,8
48	101,5	111,6	107,2	118,2	127,5	119,3	113,6	111,5	108,3
49	102,0	112,0	107,7	118,7	128,1	119,8	114,2	112,0	108,9
50	102,5	112,5	108,2	119,1	128,6	120,3	114,7	112,6	109,4
75	112,6	122,5	118,3	129,1	139,2	130,7	125,2	122,9	119,9
100	119,8	129,8	125,7	136,8	147,3	139,0	133,2	130,8	128,0
150	130,9	140,9	137,1	148,4	159,2	151,0	145,1	142,5	139,7
200	139,3	149,3	146,0	156,9	168,2	160,1	154,1	151,4	148,9
250	146,0	156,0	153,4	163,8	175,3	167,1	161,4	158,6	156,2
300	151,9	161,9	159,5	169,8	181,5	173,1	167,6	164,8	162,5
350	157,0	167,0	164,5	175,0	187,0	178,6	172,7	169,9	167,7
400	161,2	171,3	169,2	179,5	191,5	183,5	177,7	174,7	172,7
450	165,1	175,2	173,6	183,6	195,6	187,8	182,0	178,8	177,0
500	168,8	179,0	177,4	187,5	199,4	191,7	185,7	182,4	180,9
550	172,2	182,4	180,7	191,0	202,8	195,2	189,3	185,9	184,5
600	175,4	185,5	183,9	194,5	206,0	198,4	192,5	188,9	187,8
650	178,3	188,4	187,0	197,5	209,2	201,3	195,7	192,0	191,0
700	181,0	191,2	189,9	200,7	212,4	204,3	198,5	194,5	193,8
760	183,8	193,8	193,1	204,0	215,5	207,8	201,5	197,5	197,1

Was die Tabelle in Zahlen zeigt, lässt sich in Worten folgendermassen ausdrücken.

1. Die Siedekurven des Methylanilins und Anilins laufen parallel.

2. Die Siedekurve des Dimethylanilins bleibt in ihrem ganzen Verlauf, von 760 mm an, unter der des Methylanilins. Der Siedepunkt wird also durch den Eintritt einer zweiten Methylgruppe herabgesetzt, und das um so mehr, bei je tieferen Drucken beobachtet wird. Da sich demnach die Kurve des Dimethylanilins bei höheren Drucken der des Methylanilins, bei tieferen der des Anilins nähert, so würden bei einer Fortsetzung der Kurven über die von uns innegehaltenen Grenzen die beiden genannten von der des Dimethylanilins gekreuzt werden.

3. Die Siedekurven des Dimethylanilins und des Äthylanilins verlaufen ebenfalls einigermassen parallel. Die des Diäthylanilins nähert sich allen Kurven der andern Anilinderivate, jedoch um verschiedene Beträge.

4. Das Schröder'sche Gesetz, dass der Siedepunkt durch den Eintritt einer $COCH_3$, einer $COOCH_3$ und COCl-Gruppe, bei entsprechenden Stoffen in gleicher Weise beeinflusst wird, bestätigt sich weder bei 760 mm Druck, noch für den ganzen Verlauf der Kurve. Während die Kurve des Phenylmethylketons sich der des Methylesters mit sinkendem Drucke nähert, weicht die letztere von der des Benzoylchlorids ab; dagegen verlaufen die des Ketons und des Chlorids nahezu parallel. Das Verhältnis ist also das gleiche wie zwischen Dimethylanilin, Anilin und dem Monomethylderivat. Auch hier würden bei Fortsetzung der Kurve beide durch das Methylbenzoat geschnitten werden.

Im allgemeinen führte der reiche Wechsel in der Bewegung der Differenzen der Siedepunkte unter verschiedenen Drucken, den wir soeben im Einzelnen an den von uns untersuchten Stoffen wieder nachgewiesen haben,

und der sich auch bei dem Betrachten der sonst unter Kahlbaum's Leitung aufgestellten Siedekurven zeigte, zu folgenden Resultaten.

5. Die Art und Weise, in welcher bisher Siedepunktsregelmässigkeiten aufgesucht wurden, ist, da auf den Einfluss des Druckwechsels nicht Rücksicht genommen wurde, unzulässig, und sind die erhaltenen Resultate bedeutungslos. Das gilt nicht nur für speziell in Zahlenwerten wiedergegebene Regelmässigkeiten, denn es lehren unsere Beobachtungen, dass

6. die Annäherung verschiedener Siedekurven an einander sehr viel höhere Beträge annehmen als man bisher vorausgesetzt hat; dadurch können dann auch recht allgemeine Gesetzmässigkeiten wie die von dem Wachstum des Siedepunktes in homologen Reihen bei wachsendem Molekulargewicht beeinflusst werden, und würde daraus sich ergeben, dass

7. auch für die weitest gefassten Gesetzmässigkeiten von einer schrankenlosen Geltung nicht ohne weiteres gesprochen werden darf.

8. Die Kurven von Stoffen mit cohärenten Molekeln wie solche z. B. die Benzolderivate voraussetzen lassen, zeigen eine sehr viel grössere Abnahme der Siedetemperatur als es Stoffe mit diffusen Molekeln, wie die fetten Säuren, thun; die letzteren haben deshalb wesentlich flachere Kurven. Aber nicht nur für die genannten, sondern auch für andere Stoffe, scheint sich diese Regel zu bestätigen. Eine Ansnahme bildet Ameisensäure und Wasser.

Aus dem gleichen Grunde des grösseren Einflusses des Druckwechsels auf cohärente Molekeln, laufen auch

9. die Kurven der fetten Säuren niemals mit den der Benzolderivate parallel.

10. Den flachsten Verlauf zeigen stets die Kurven der Stoffe, in denen eine OH-Gruppe auftritt. Von diesen gilt dann im allgemeinen, dass

11. mit steigendem Siedepunkt bei 760 mm die Kurven steiler verlaufen. Und es ergiebt sich

12. dass nur Kurven von Stoffen mit nicht gar zu weit von einander entferntem Siedepunkt parallel verlaufen; und endlich dass bis in das Einzelne eindringende Regelmässigkeiten sich auch beim Betrachten der ganzen Siedekurven nicht nachweisen lassen.

Die beiliegenden Tafeln sind nicht in Originalgrösse, wie sie bei der graphischen Interpolation gezeichnet wurden, ausgeführt, sondern in reduzirtem Massstabe.